

УДК 547.234.22'338 : 541.427.8(048)

## СОВРЕМЕННОЕ СОСТОЯНИЕ ХИМИИ АМИНО- И ОКСИНИТРЕНОВ

*Кузнецов М. А., Иоффе Б. В.*

Рассмотрены основные аспекты химии амино- и оксинитренов — азотистых аналогов карбенов, в которых секстетный атом азота связан с другим атомом азота или с кислородом. Критически проанализированы сведения о способах фиксации, строении, методах генерации и свойствах этих обычно нестойких промежуточных частиц. Особое внимание уделено сравнению амино- и оксинитренов, их перегруппировкам и взаимодействию с ненасыщенными соединениями\*. Библиография — 152 ссылки.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение . . . . .	1271
II. Строение и свойства . . . . .	1272
III. Методы генерации . . . . .	1275
IV. Реакции амино- и оксинитренов . . . . .	1279

### I. ВВЕДЕНИЕ

Интенсивные исследования азотистых аналогов карбенов — нитренов  $X-\ddot{N}$ : (I) привели к созданию обширной и быстро развивающейся области химии [1, 2]. Особое место в ней занимают так называемые гетеронитрены, где секстетный атом азота соседствует с гетероатомом (см. [2], гл. 5), и, прежде всего, аминонитрены ( $N$ -нитрены или 1,1-диазены) (I),  $X=R_2N$ . Это определяется важной ролью, которую играют аминонитрены в многочисленных превращениях органических производных гидразина [3], их разнообразными синтетическими приложениями, в частности, для получения труднодоступных производных  $N$ -аминоазидридина и других азотистых гетероциклов, новых классов ациклических полiazотистых соединений. Сейчас это, пожалуй, один из наиболее изученных типов нитренов, поэтому и в настоящей статье им будет уделено основное внимание. Информация о кислородных аналогах аминонитренов — оксинитренах (или  $O$ -нитренах) (I),  $X=RO$ , представляющих интерес как возможные интермедиаты в реакциях производных гидроксилиамина, значительно беднее, но полученные в последние годы данные позволяют дать сравнительную характеристику этих двух типов нитренов, отсутствовавшую в предыдущих обзораах.

Гипотеза о существовании аминонитренов, появившаяся в середине 1950-х годов (см. [3], гл. 3), получила быстрое признание, и два последующих десятилетия стали периодом интенсивного развития химии аминонитренов. Быстро росло число методов их генерации, разнообразие превращений, стали намечаться первые синтетические приложения реакций этих нестабильных частиц. В конце 1960-х годов начались поиски доказательств существования аналогичных им оксинитренов, которые быстро привели к успешному синтезу алcoxиазидридинов, что послужило толчком к систематическому изучению и этого вида гетеронитренов. Основные результаты этого периода суммированы в монографиях [1—3] в ряде обзоров [4—7].

\* Настоящая статья планировалась для публикации в № 7, 1989, посвященном химии карбенов.

В конце 1970-х годов наметился поворот к более критическому анализу накопленного материала. Началась строгая ревизия полученных результатов, больше внимания стали уделять доказательству факта участия N- или O-нитренов в тех или иных реакциях, связи их структуры и поведения. Исследования реакционной способности этих нитренов концентрируются на таких перспективных с синтетической точки зрения направлениях как реакции с ненасыщенными группировками, в том числе гетероатомными, разнообразные внутримолекулярные циклизации. Вместе с тем, не прекращается поиск более мягких методов генерации этих частиц и их новых превращений.

За прошедшее десятилетие получен ряд принципиально важных результатов, существенно меняющих облик этого раздела химии нитренов. Большой частью они не попали в последние обзоры [2, 7], поэтому здесь мы постарались обобщить эти данные, охватив литературу до середины 1987 г.

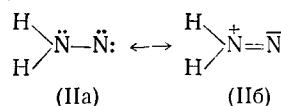
## **II. СТРОЕНИЕ И СВОЙСТВА**

## 1. Данные квантовохимических расчетов

Единственным источником сведений о строении амино- и оксинитренов до недавнего времени были данные квантовохимических расчетов. Вследствие соседства гетероатомов с неподеленными электронными парами (НЭП) предпочтение здесь обычно отдавали неэмпирическим методам. Кроме того, незавершенная электронная оболочка «нитренового» атома азота для получения надежных результатов требует учета конфигурационного взаимодействия. Все это резко усложняет вычисления и практически ограничивает их простейшими молекулами, такими, как сам аминонитрен  $H_2NN$  (II) или оксинитрен  $HON$ . Правда, эти соединения входят в своего рода «набор тестов» для проверки новых базисов, новых схем расчета, и для них каждый год появляются все новые и новые результаты (см., например, [8] и ежегодную библиографию неэмпирических расчетов в «Journal of Molecular Structure»). Однако реально ценных для химика-экспериментатора работ все же немного, и среди них хотелось бы, прежде всего, отметить расчеты структуры простейшего аминонитрена (II) по методу обобщенных валентных связей с учетом конфигурационного взаимодействия [9].

Эти расчеты позволили впервые надежно показать, что основное состояние нитрена (II) — это синглет ( $S_0$ ). Первое триплетное состояние ( $T_1$ ) выше по энергии на 63 кДж/моль, а первое возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ) — на 212 кДж/моль [9], что соответствует поглощению в электронном спектре в видимой области около 560 нм (переход  $S_0 \rightarrow S_1$ ). Вычисленное значение первого потенциала ионизации составляет 9,4 эВ [9]. Рассчитанная энタルпия образования аминонитрена (II)  $\Delta H^{298}$  равна 361 кДж/моль, т. е. на 123 кДж/моль больше, чем  $\Delta H^{298}$  изомерного ему *транс*- $\text{HN}=\text{NH}$  и на 103 кДж/моль больше, чем  $\Delta H^{298}$  *цис*- $\text{N}_2\text{H}_2$  [9, 10].

В основном состоянии ( $S_0$ ) молекула  $\text{H}_2\text{N}\ddot{\text{N}}$ : плоская, длина связи азот—азот равна 125 пм — величина, типичная для связи  $\text{N}=\text{N}$  в азосоединениях. Это говорит об определяющем вкладе полярной структуры (IIб) в резонансную стабилизацию аминонитрена (II) путем переноса электронной плотности НЭП аминного атома азота на вакантную  $p$ -орбиталь нитренового атома.



В полном согласии с этим находится большая величина рассчитанного дипольного момента аминонитрена (4D), причем нитреновый атом азота является отрицательным концом диполя [9].

При возбуждении молекулы (II) на вакантную  $p$ -орбиталь переходит электрон одной из НЭП нитронового атома азота. В результате молеку-

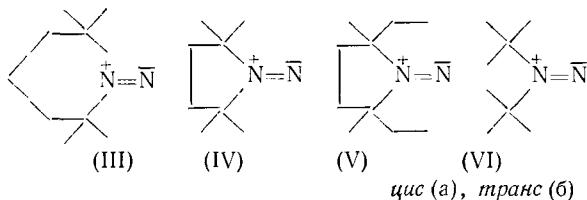
ла становится подобной гидразильному радикалу, роль резонансной стабилизации резко падает. В соответствии с этим в состоянии  $T_1$  молекула  $\text{H}_2\text{NN}$  уже неплоская (хотя барьер инверсии аминного атома азота составляет всего 0,8 кДж/моль), а равновесная длина связи  $\text{N}-\text{N}$  увеличивается до 137 пм [9]. Вместе с тем она все же короче простой связи  $\text{N}-\text{N}$  в гидразине (145 пм [3]); в совокупности со значительным дипольным моментом (2,35 Д) это говорит о том, что и в триплетном состоянии нитрена ( $\Pi$ ) НЭП аминного атома азота заметно делокализована. Аналогичные изменения геометрии происходят и при переходе  $S_0 \rightarrow S_1$  [9].

Расчетное значение энергии связи  $\text{N}-\text{H}$  равно 180 кДж/моль [10], что позволяет оценить прочность связи  $\text{C}-\text{N}$  в замещенных аминонитренах примерно в 100 кДж/моль. Поэтому аминонитрены должны быть сравнительно устойчивы относительно распада с разрывом связи  $\text{N}-\text{H}$  или  $\text{C}-\text{N}$ , что дает надежду на их возможную фиксацию и идентификацию.

## 2. Синтез и свойства стабильных аминонитренов

Одним из способов стабилизации нестабильных промежуточных частиц, таких, как карбены или нитрены, является их связывание в комплекс. Уже в начале 70-х годов стали известны первые комплексы N-нитренов, в том числе и простейшего аминонитрена ( $\Pi$ ) [11], с ионами вольфрама и молибдена. Позже были получены комплексы аминонитренов с рением, ниобием, tantalом [12—16], ряд железопорфириновых комплексов [17, 18]. Как правило, это очень прочные соединения, и, естественно, свойства связанных в них аминонитренов должны заметно отличаться от свойств свободных частиц.

Однако оказалось, что аминонитрены можно зафиксировать не только в виде комплексов. Уже в 1978 г., сразу вслед за расчетами [9], началась публикация серии работ [19—26] по синтезу (именно синтезу) и свойствам стабильных аминонитренов. Показано, что при наличии у аминного атома азота третичных заместителей относительно стабильные при низких температурах диалкиламинонитрены ( $\text{III}$ )—( $\text{VI}$ ) можно получить классическим способом — окислением соответствующих 1,1-дизамещенных гидразинов *трет*-бутилгипохлоритом в присутствии триэтиламина [19—21, 23—26] или активным пероксидом никеля [22].



Ярко-алые или пурпурные растворы нитренов ( $\text{III}$ )—( $\text{V}$ ) в эфире стабильны при  $-78^\circ\text{C}$  в течение нескольких дней, а при  $-85^\circ\text{C}$  даже могут быть очищены хроматографированием на  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , но быстро разлагаются при повышении температуры до  $0^\circ\text{C}$ . Нитрен ( $\text{VI}$ ) удается сохранить лишь при  $-127^\circ\text{C}$ ; даже при  $-90^\circ\text{C}$  он быстро разлагается [25]. Сравнительная устойчивость этих соединений объясняется наличием объемистых третичных заместителей, препятствующих как межмолекулярным реакциям (димеризация в тетразэны), так и внутримолекулярным превращениям (например, перегруппировка в гидразоны).

Строение N-нитренов ( $\text{III}$ )—( $\text{VI}$ ) однозначно доказывается совокупностью спектральных характеристик (таблица), обнаруживающих пре восходное совпадение с расчетными данными [9], а также их превращениями при повышении температуры (распад, димеризация в тетразэны), которые полностью аналогичны хорошо известным реакциям нестабильных диалкиламинонитренов (см. и IV). Действительно, в соответствии с предсказаниями [9], нитрены ( $\text{III}$ )—( $\text{VI}$ ) имеют в видимой области широкую полосу поглощения с тонкой структурой. Низкая интенсивность этой полосы и голубой сдвиг при увеличении полярности раствора

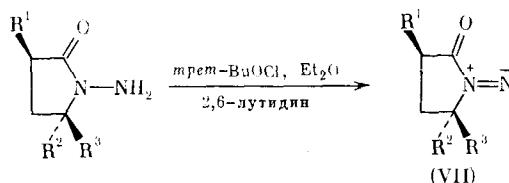
### Свойства нитренов (II)–(VII)

Соединение	Электронный спектр поглощения $\lambda_{\text{пах}}$ ( $\lambda_{0-0}$ ), нм	Спектр флуоресценции ( $-196^{\circ}\text{C}$ ) $\lambda_{0-0}$ , нм	$\nu_{\text{N-N}}, \text{см}^{-1}$	$E_{\text{разл.}}^{\neq}, \text{кДж/моль}$
(II)	636	—	1574	—
(III)	543* (620)	684	1595	80–84
(IV)	497* (572)	607	1638	80–84
(V)	507* (568)	620	1630	80–84
(VI)	506	715	—	54
(VIIб)	520**	—	—	122

\*  $\epsilon_{\text{max}} \sim 18-20$ ; \*\*  $\epsilon_{\text{max}} \sim 90$ .

рителя согласуются с ее отнесением к  $n-\pi^*$  переходу в хромофоре  $\text{N}=\bar{\text{N}}$ , изоэлектронном карбонильной группе, а положение перехода между нулевыми колебательными уровнями ( $\lambda_{0-0}$ ) хорошо совпадает с расчетной оценкой ( $\sim 560$  нм [9]). Резкое различие электронных спектров поглощения и флуоресценции указывает на также предсказанное расчетами [9] сильное изменение равновесной геометрии при переходе из основного ( $S_0$ ) в первое возбужденное синглетное состояние ( $S_1$ ). Со сделанным в [9] выводом о существенно двойном характере связи азот — азот в простейшем аминонитрене согласуется высокая частота колебаний  $\nu_{\text{N-N}}$  в ИК-спектрах (отнесение полосы подтверждено изотопным замещением), которая даже несколько превосходит обычную частоту колебаний двойной связи  $\text{N}=\text{N}$  ( $1574 \text{ см}^{-1}$  в азометане). При этом  $\nu_{\text{N-N}}$  в ИК-спектрах практически совпадает с шагом тонкой структуры в спектрах флуоресценции соединений (IV) и (V), чем дополнительно подтверждается сделанное отнесение. Любопытно, что при переходе от шестичленного аминонитрена (III) к пятичленным (IV) и (V) характеристики ИК- и электронных спектров меняются так же, как и для изоэлектронных им производных циклогексанона и цикlopентанона [24]. Строение углеводородных заместителей в молекулах (III)–(VI) следует из их спектров ПМР, а необычный характер нитренового атома азота находит свое отражение в огромной величине его химического сдвига ( $\delta 917$  м. д.) в спектре ЯМР  $^{15}\text{N}$  нитрена (III).

В 1984 г. тем же методом были синтезированы еще более стабильные циклические ациламинонитрены (VII) [27, 28]:



$\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{R}^3=\text{Ph}$  (а);

$\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{Me}, \text{R}^3=\text{Ph}$  (б);

$\text{R}^1=\text{Me}, \text{R}^2=\text{Ph}, \text{R}^3=\text{Me}$  (в);

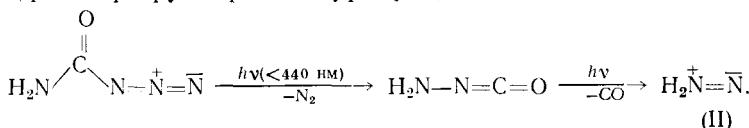
$\text{R}^1=\text{Me}, \text{R}^2=\text{Me}, \text{R}^3=\text{Ph}$  (г);

$\text{R}^1=\text{R}^2=\text{H}, \text{R}^3=\text{Ph}$  (д).

Соединения (VIIа–г) устойчивы в растворах при комнатной температуре в течение нескольких дней и даже недель, однако имеющий в  $\alpha$ -положении атом водорода нитрен (VIIд) в этих условиях быстро изомеризуется в соответствующий тетрагидропиридинон (см. гл. IV).

Наконец, в том же 1984 г. удалось зафиксировать в матрице и охарактеризовать ИК- и УФ-спектрами (см. таблицу) и сам простейший аминонитрен (II) [29], генерированный фотолизом азида карбаминовой

кислоты (фотоперегруппировка Курциуса):



Так же были получены изотопомеры нитрена (II) с двумя атомами дейтерия и нитреновым атомом  $^{15}\text{N}$ , что позволило подтвердить отнесение полос в ИК-спектре, в частности,  $\nu_{\text{N}=\text{N}}$ , частота которой ( $1574 \text{ см}^{-1}$ ) намного выше, чем в изомерном *транс*-диазене  $\text{HN}=\text{NH}$  (в спектре КР  $\nu_{\text{N}=\text{N}} 1529 \text{ см}^{-1}$  [29]). Спектральные свойства (II) укладываются в один ряд со свойствами замещенных аминонитренов (III)–(VI) (таблица) и хорошо согласуются с расчетными оценками [9]. Однако они резко отличаются от свойств «изодиазена» Виберга [30, 31], которому тот тоже приписывал структуру (II). По совокупности имеющихся данных сообщение Виберга о фиксации нитрена (II) при разложении цезиевой соли гидразида *n*-толуолсульфокислоты следует, по-видимому, считать ошибочным.

### III. МЕТОДЫ ГЕНЕРАЦИИ

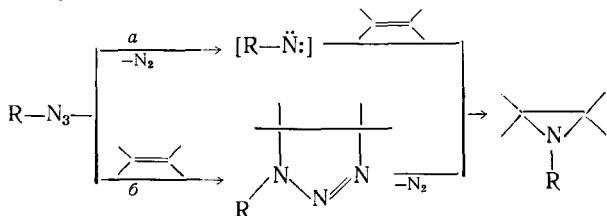
Реакции, для которых постулировано образование амино- и оксинитренов, весьма многочисленны [3–7], однако чаще всего для генерации этих частиц используют окисление 1,1-дизамещенных гидразинов и алкоксиаминов. Значительный интерес представляет щелочное расщепление или термолиз соответствующих амидов сульфокислот, разложение сульфиминов и сульфоксиминов, ряд хелетропных реакций, в частности, разложение N-аминоазиридинов, неполное восстановление нитрозаминов. Удобным методом генерации диалкиламионитренов является нейтрализация соответствующих солей диазения [3].

Предположение о существовании аминонитренов первоначально было сделано для объяснения хода так называемого «аномального» (с выделением азота и образованием углеводородов) окисления 1,1-дизамещенных гидразинов. Почти сразу же сюда добавилось «аномальное» восстановление нитрозаминов и разложение гидразидов сульфокислот — сходство продуктов этих реакций предполагало общую промежуточную частицу, аминонитрен. Правда, под вопросом оставалось участие аминонитренов при нормальном ходе этих процессов. Следующей вехой стал стереоспецифический синтез производных N-аминоазиридина путем окисления целого ряда гидразинов в присутствии олефинов (см. гл. IV) — по аналогии с химией карбенов это было объяснено промежуточной генерацией аминонитренов и их присоединением по связи C=C. Естественно, что последовавший вскоре синтез N-алкоксиазиридинов посредством окисления N-алкоксиаминов в присутствии олефинов сразу стал рассматриваться как доказательство окислительной генерации алкооксинитренов. Наконец, недавно образование целого ряда аминонитренов в реакциях окисления было убедительно показано спектральными методами.

До настоящего времени основным доказательством участия амино- или оксинитренов в реакции обычно является сходство продуктов этой реакции с другими, для которых нитреновый механизм уже установлен. Иногда пользуются и более дальними аналогиями, например с закономерностями протекания карбеновых реакций (чаще всего обращаются к постулату Скелла). При этом, показав нитреновый механизм превращения на одном-двух примерах, обычно в дальнейшем распространяют его на другие сходные реакции.

Такой ход рассуждений является вполне естественным и практически приемлемым. Однако вместе с тем, он весьма уязвим. Действительно, с одной стороны, даже явно при одном и том же механизме процесса состав продуктов часто сильно зависит от конкретных условий проведения реакции: метода генерации нитрена, температуры, растворителя, наличия окислителей или восстановителей, pH среды и т. д. Поэтому для

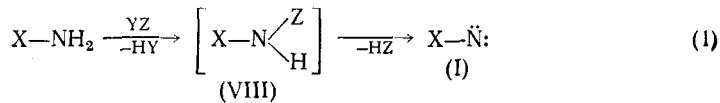
сопоставления результатов здесь приходится прибегать к довольно смелым экстраполяциям. С другой стороны, иногда типичные «нитреновые» продукты могут получаться без всякого участия нитренов. Классическим примером является взаимодействие азидов с олефинами, когда, в зависимости от условий реакции, азиридины могут образоваться как через нитрены (путь *a*), так и нацело по «азидному» механизму, в результате распада первичных продуктов 1,3-диполярного присоединения — 2-триазолинов (путь *b*) [1, 2, 5, 6]:



Таким образом, однозначное доказательство именно нитренового механизма реакции требует рассмотрения очень многих ее аспектов, прежде всего, совокупности кинетических данных. Подобных работ в химии амино- и оксинитренов пока немного, и, чаще всего, мы имеем дело лишь с предположением об участии нитренов в реакции, не всегда достаточно обоснованном. Именно под этим углом зрения следует рассматривать материал, изложенный ниже.

### 1. Окисление аминосоединений

Исторически первым [3—6] и до сих пор наиболее удобным и распространенным способом генерации амино- и оксинитренов (I) является окисление соответствующих гидразинов или гидроксилиаминов:



X=R<sub>2</sub>N, RO.

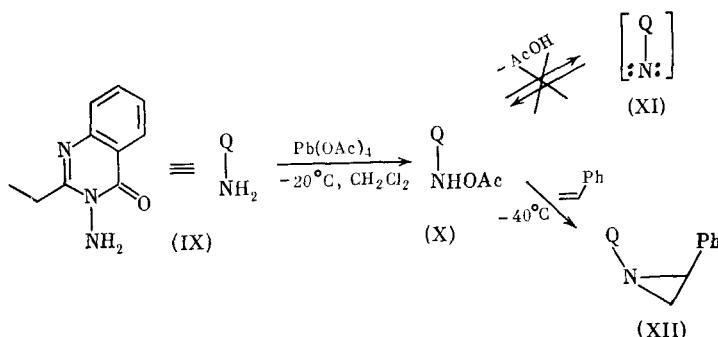
Ассортимент использованных окислителей весьма широк [3—7], однако львиная доля результатов получена всего для двух-трех наиболее популярных реагентов. В ранних работах обычно применяли желтый оксид ртути. Сейчас чаще всего работают с тетраацетатом свинца (TAC), трет-бутилгипохлоритом, пероксидом никеля.

Образование нитренов (I) в целом ряде реакций окисления показано весьма надежно — достаточно вспомнить, что стабильные аминонитрены были получены именно этим путем (см. выше). Однако отметим, что, согласно уравнению (1), окислительная генерация нитренов должна включать по меньшей мере две стадии: образование промежуточного соединения (VIII) и последующее  $\alpha$ -элиминирование HZ. Природа группы Z определяется окислителем, и очевидно, что, в зависимости от ее уходящей способности, склонность молекулы (VIII) к  $\alpha$ -распаду будет существенно меняться. В принципе, промежуточное соединение (VIII) может оказаться достаточно стабильным и участвовать в дальнейших превращениях, не распадаясь до нитрена [3]. При этом отличить реакции, идущие через нитрены (I), от превращений с участием их предшественников (VIII) иногда довольно трудно.

Речь об этом в литературе уже шла [3, 32]. В частности, отмечалось, что для некоторых окислителей в реакции с 1,1-дизамещенными гидразинами получается мало обычных продуктов превращения аминонитренов (углеводороды, гидразоны и т. д.), а иногда они и вовсе отсутствуют. Такое несоответствие (зависимость результата от природы окислителя) явно указывает на определяющую роль первой стадии окисления. Примером может служить окисление 1,1-дизамещенных гидразинов производными четырехвалентного селена [33, 34], в ходе которого, по мнению

авторов, образуются промежуточные соединения типа (VIII) со связью N—Se, но до аминонитренов дело не доходит.

Гораздо более коварным и неожиданным оказывается случай, когда превращения предшественника нитрена (VIII) сходны с ожидаемыми для самого нитрена. Так, недавно появилось сообщение о том, что при низкотемпературном окислении N-аминохиназолона (IX) действием TAC, т. е. в «стандартных» условиях генерации амино- и аллоксинитрено-нов, практически количественно получается N-ацетоксипроизводное (X), стабильное в растворе до  $\sim 0^\circ\text{C}$  [35]. Но даже при  $-40^\circ\text{C}$  добавление к этому раствору стирола (1,5 экв) приводит к быстрому исчезновению соединения (X) и образованию с выходом 76% син-инвертомера азиридина (XII), что всегда считалось типичным для соответствующего аминонитрена (XI).



Между тем, участие в реакции нитрена (XI) или нитрениевого иона, как равновесных с соединением (X) интермедиатов, исключается, поскольку ни протон NH, ни ацетоксильная группа не обмениваются в  $\text{CF}_3\text{COOD}$ , предположение же о неравновесной генерации нитрена (XI) с последующим присоединением к двойной связи противоречит обнаруженной зависимости скорости исчезновения ацетоксипроизводного (X) от концентрации олефина [35].

До сих пор окисление аминосоединений действием TAC считалось одним из наиболее надежных методов генерации самых разнообразных нитрено-нов, причем основным доводом было как раз стереоспецифическое образование соответствующих производных азиридина в присутствии олефинов. Теперь появляется альтернативная интерпретация: поскольку ацетоксипроизводное типа (X) — это по существу азотистый аналог надуксусной кислоты, образование азиридинов можно трактовать подобно эпоксидированию олефинов надкислотами, которое тоже, кстати, стереоспецифично. Очевидно, что нетривиальные результаты работы [35] требуют критического анализа механизма не только образования азиридинов, но и целого ряда других, казалось бы типично «нитреновых» реакций.

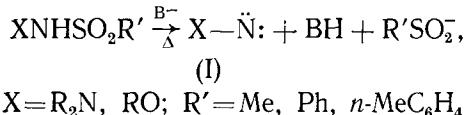
Любопытно, что интермедиаты ненитренового типа при окислении гидразинов действием TAC ранее уже искали [36], однако полагали, что это должны быть соединения типа  $\text{X}-\text{NH}-\text{Pb}(\text{OAc})_3$ . Тогда на примере окисления производных N-аминопиррола действием TAC и тетрабензоата свинца, с одной стороны, или  $\text{PhI}(\text{OAc})_2$  и  $\text{PhI}(\text{OCOCHCl}_2)_2$  — с другой, было показано, что результаты практически не зависят от вида окислителя и, следовательно, в стадии, определяющей скорость реакции, участие свинецсодержащего соединения маловероятно [36]. N-Ацетокси соединение типа (X) тоже фигурировало еще более десяти лет назад в схеме окисления N-аминофталимида действием TAC [37], однако считалось, что оно мимолетно получается в результате побочного процесса — взаимодействия фталимидонитрена с уксусной кислотой и существенной роли в этой реакции не играет.

Заканчивая обсуждение работы [35], нужно сказать, что ее результаты вовсе не исключают возможность образования нитренов типа (XI) при окислении соответствующих аминосоединений — ведь ациламинонитрены (VII) получают именно этим путем. Однако они говорят о том, что ацетоксильная группа уходит из молекулы предшественника нитрина (VIII) весьма неохотно и для направления реакции именно по аминонитренному пути лучше использовать не ТАС, а другой окислитель, например, трет-бутилгипохлорит.

Помимо работ с традиционным кругом окислителей, в последние годы появился ряд сообщений об окислительной генерации аминонитренов в новых условиях, в частности, при электрохимическом окислении некоторых гидразинов [38, 39]. Образование аминонитренов постулировалось при окислении 1,1-дизамещенных гидразинов кислородом [40], диоксидом азота [41] и нитробензолом [42], а также при пиролизе 2,2-диметилтриазанийхлорида [43], результат которого можно рассматривать как внутримолекулярную реакцию окисления — восстановления. Однако во всех этих случаях речь идет лишь о предположениях, а надежные доказательства промежуточного образования N-нитренов в работах [40—43] отсутствуют.

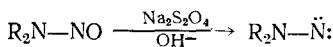
## 2. Разложение производных сульфокислот и другие методы

Вторым общим методом генерации амино- и оксиигидразинов является щелочное разложение соответствующих амидов сульфокислот [3—7]:

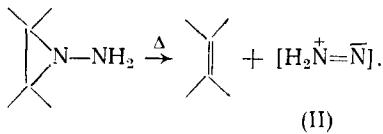


Этот способ особенно подходит для генерации нитренов (I) при высокой температуре [3—7, 32, 44]. Его вариантами для аминонитренов являются высокотемпературное разложение самих гидразидов сульфокислот [45], а также термолиз сухих солей вида  $\text{R}_2\text{NNMSO}_2\text{R}'$ , где М — щелочной металл [46, 47]. Утверждается, что последняя реакция является одним из наиболее «чистых» способов генерации аминонитренов [47].

Обсуждавшимися выше реакциями исчерпываются известные методы получения О-нитренов. Подходы к N-нитренам существенно более разнообразны [3, 7], но сфера применимости многих из них весьма ограничена. Так, образование аминонитренов при восстановлении нитрозаминов [3] является, очевидно, скорее исключением, чем правилом: типичные «аминонитреновые» реакции наблюдаются здесь, главным образом, при использовании в качестве восстановителя гидросульфита натрия, да и то не всегда [3, 32].

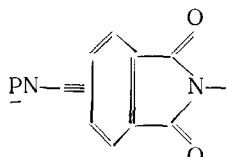
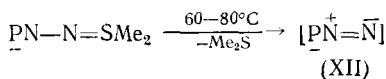


В остальных случаях об участии аминонитренов в реакции приходится говорить с большой осторожностью [48], и их присутствие в сложных схемах превращений разнообразных нитрозаминов [49—51] носит, на наш взгляд, во многом формальный характер. В чисто предположительном ключе идет речь о возможности образования простейшего аминонитрина (II) при термолизе ряда N-аминоазидинов [52], хотя здесь можно отметить, что генерация ациламинонитренов путем термолиза и фотолиза соответствующих замещенных производных в литературе уже описана [3].



Новых методов генерации аминонитренов за последние десять лет появилось мало. В 1979 г. для генерации, пожалуй, наиболее хорошо изу-

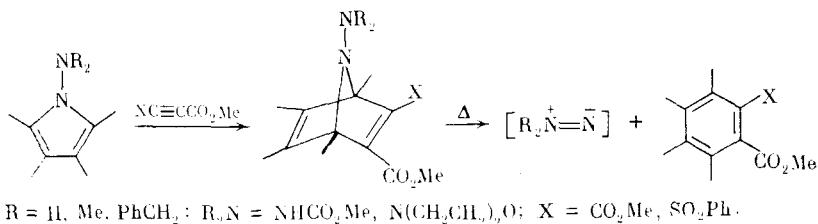
ченного аминонитрена, фталимидонитрена (XII) предложили использовать разложение его аддукта с  $\text{Me}_2\text{S}$  при сравнительно низкой температуре [53]:



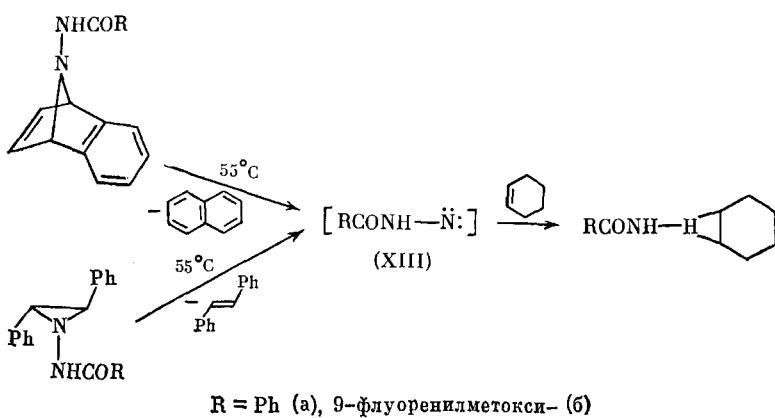
(здесь и далее)

Этот способ генерации позволяет получать такие аддукты нитрена (XII), которые чувствительны к сильному нагреву, окислителям или кислотам. В частности, только таким способом удалось получить азиридин в реакции с *n*-метоксистириолом [54].

Высказано предположение [55—57] о промежуточном образовании N-нитренов в реакции различных N-аминопирролов с электронодефицитными ацетиленами:



Позже аналогичное превращение использовали для получения ациламинонитренов (XIII) [58], причем здесь впервые удалось наблюдать межмолекулярную реакцию монозамещенных нитренов:



Кроме того, нитрен (XIIIб) получен и более традиционным способом — разложением соответствующего 2,3-дифенилазиридина [58].

#### IV. РЕАКЦИИ АМИНО- И ОКСИНИТРЕНОВ

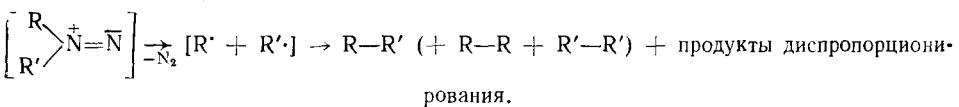
Известные превращения амино- и оксинитренов можно разделить на три большие группы: разложение (распад), изомеризации и присоединение по кратным связям или неподеленным парам электронов. Течение реакций по тому или иному направлению определяется, в первую очередь, строением нитрена. Разложение наблюдалось пока только для аминонитренов, причем его движущей силой, очевидно, является образование стабильной молекулы азота. Наличие при аминном атоме азота заместителей бензильного или аллильного типа делает распад главным

направлением превращений. Склонность амино- и оксинитренов к перегруппировкам с миграцией радикалов к атому с незавершенной электронной оболочкой во многом определяется мигрирующей способностью заместителей. Наконец, если нитрен относительно устойчив по отношению к внутримолекулярным превращениям, то при наличии в реакционной смеси подходящего реагента он может присоединяться по кратным связям или атаковать неподеленную пару электронов с образованием соответствующих аддуктов.

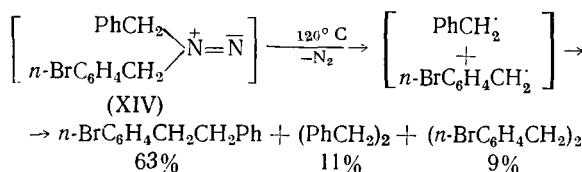
Обычно все эти процессы протекают параллельно, и доля каждого из них дополнительно определяется условиями реакции и сравнительной активностью компонентов реакционной смеси. Повышение температуры обычно увеличивает вклад процессов фрагментации и перегруппировок. Напротив, добавление большого избытка активных «перехватчиков» нитренов, таких как ДМСО, позволяет получать аддукты даже для нитренов, обычно склонных к перегруппировкам или распаду.

## 1. Распад аминонитренов

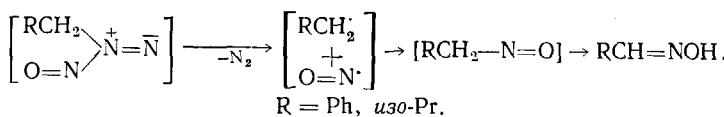
Разложение с выделением азота является одной из наиболее общих реакций аминонитренов при самых разных способах их генерации. Легкость распада и его механизм существенно зависят от строения нитрена, но в большинстве случаев имеющиеся данные хорошо укладываются в рамки бирадикального механизма с сильным клеточным эффектом, повышающим стереоспецифичность реакции [3, 46, 47].



Распад с рекомбинацией образующихся радикалов наиболее типичен для производных дибензиламинонитрена. Он является, с одной стороны, удобным способом синтеза производных дибензила [3], а с другой — своего рода диагностическим тестом на аминонитреновый механизм реакции [32, 39, 42, 46, 47, 55]. Радикальное течение распада дибензиламинонитрена надежно доказано методами ЭПР с использованием «спиновых ловушек» [46] и ХПЯ [47], причем установлено, что дибензиламинонитрен дает синглетную радикальную пару и, следовательно, распадается из синглетного, по-видимому, основного состояния [47] (ср. с расчетами [9]). Распад несимметрично замещенного нитрена (XIV) подтвердил большую роль клеточного эффекта, однако, в противоположность более ранним работам (см. [3]), с заметным выходом были выделены и кросс-продукты [47], получающиеся при выходе радикалов из клетки в раствор.

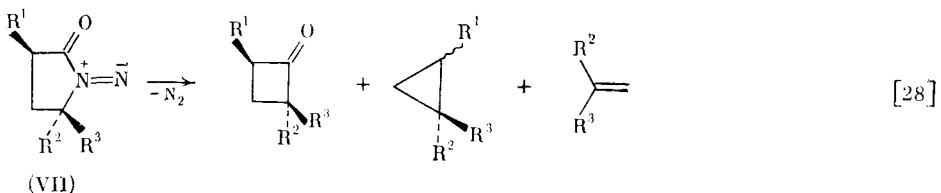
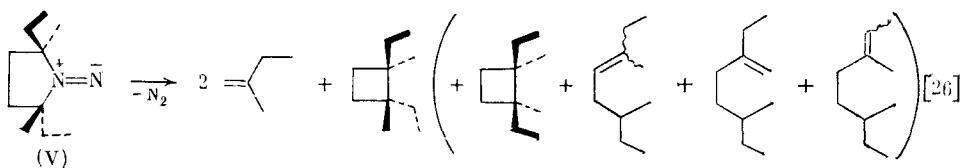
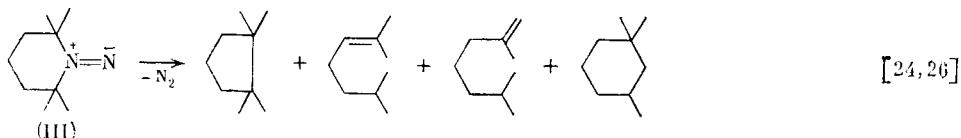
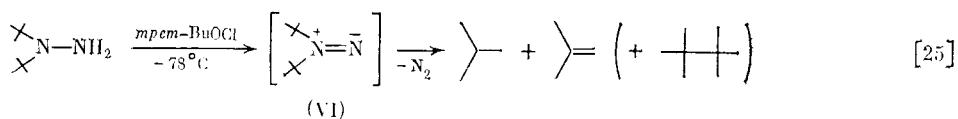


Легкий распад с рекомбинацией получающихся частиц характерен для многих других аминонитренов, имеющих у аминного атома азота заместители, дающие достаточно стабильные радикалы [3]. Например, по этой схеме идет распад нитрозоаминонитренов [59]:

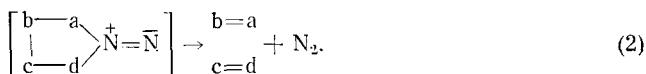


При переходе к алкилзамещенным аминонитренам основным направлением становится диспропорционирование радикалов [25], а распад цик-

лических N-нитренов [19—21, 23, 24, 26—28, 45] обычно приводит к смеси продуктов этих двух процессов:

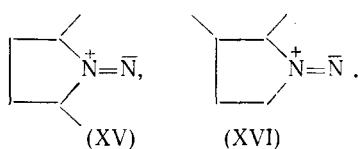


При этом для пятичленных аминонитреноов проявляется дополнительная возможность согласованной фрагментации на три части ( $\beta$ -распад) по схеме (2), разрешенной по симметрии как  $[\sigma_s^2 + \sigma_s^2 + \sigma_s^2]$  процесс:

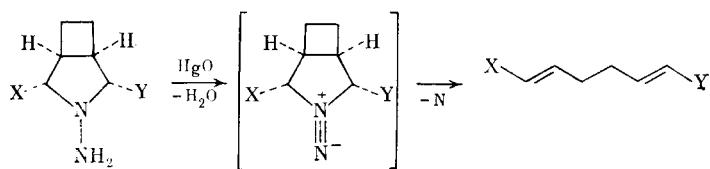


С другой стороны, такой распад можно трактовать и как результат разрыва центральной связи в промежуточном 1,4-бирадикале.

Исследование термического и фотохимического разложения большого ряда пятичленных N-нитренов [21, 24, 27, 28], в том числе «стереохимически меченых» нитренов (V) и (VII<sub>в</sub>, г), *цикло*- и *транс*-изомеров нитренов (XV) и (XVI) [45], показало, что основными направлениями реакции обычно являются образование производных циклобутана и β-элиминирование, причем оба процесса протекают высокостереоспецифично, с преимущественным сохранением относительного расположения заместителей.

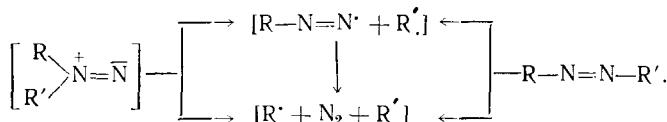


Особенно высока стереоспецифичность  $\beta$ -распада ( $>96\%$ ) [45], что использовано в синтезе ряда длинноцепочных ( $E,E$ )-диенов-1,5 [60]:



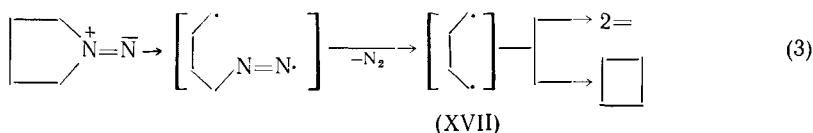
$X$ ,  $Y = Bu$ ,  $CH_2CH_2Ph$ ,  $(CH_2)_6OH$  и т. д.

Состав и стереохимия продуктов термолиза и прямого фотолиза аминонитреноов весьма схожи между собой, а также с итогами разложения соответствующих азосоединений, что предполагает участие в этих реакциях общих промежуточных частиц радикального характера. Возникает и общий вопрос: как происходит образование этих радикалов? Синхронно, с одновременным разрывом обеих связей C—N, или же постадийно:



Расчетная оценка обеих возможностей для самого аминонитрена (II) [10], диэтиламинонитрена [61], соответствующих азосоединений [10, 61, 62] во всех случаях указывает на предпочтительность постадийного процесса с промежуточным образованием диазенильных радикалов. Такой путь согласуется с экспериментальными данными по фрагментации азосоединений [61, 62] и, в принципе, не противоречит результатам исследований распада многих аминонитреноов [19—21, 23—28, 45]. Однако согласно [47], при разложении дибензиламинонитрена бензилдиазенильный радикал как кинетически независимая частица не образуется, и, следовательно, происходит синхронный разрыв обеих связей C—N. По-видимому, это связано с высокой стабильностью получающихся бензильных радикалов, обусловливающей резкое уменьшение прочности и без того слабых связей C—N в аминонитрене.

В любом случае распад пятичленных аминонитреноов (и соответствующих азосоединений) по радикальному механизму должен проходить через производное бирадикала (XVII) (тетраметиlena):



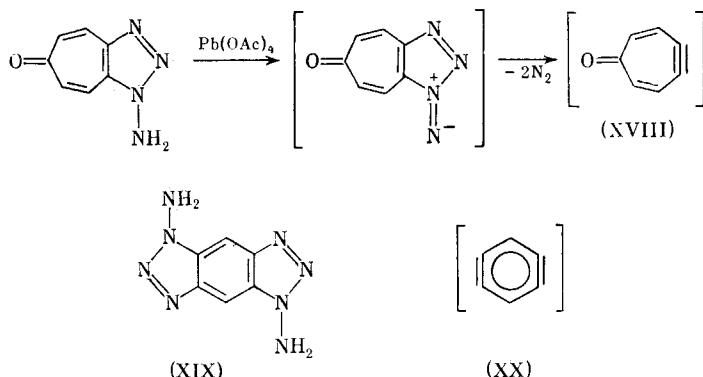
Однако неэмпирический расчет тетраметиlena дает любопытные результаты: оказывается, что этому 1,4-бирадикалу соответствует не минимум на энергетической поверхности, а лишь некое «плато» [63]. Следовательно, если не учитывать энтропийные факторы, это не промежуточное соединение, а переходное состояние, и процессы с его участием можно рассматривать как «квазисогласованные». Судьба тетраметиlena, по данным расчета, зависит от его геометрии: *гами*-конформер циклизуется, а *анти*-конформер безактивационно распадается на две молекулы этилена [63].

С учетом сказанного выше, а также кинетических и стереохимических данных [20, 21, 23, 34, 26—28, 45] можно полагать, что разложение пятичленных циклических аминонитреноов идет по двум параллельным каналам [45]: как согласованный  $\beta$ -распад по схеме (2), с полным сохранением конфигурации заместителей в продуктах реакции, и как постадийный процесс типа (3), начинающийся с образования диазенильного бирадикала. При отсутствии заместителей, способных стабилизировать бирадикал тетраметиленового типа, последующая циклизация или распад последнего должны происходить практически одновременно с отщеплением молекулы азота. Вклад каждого направления определяется природой заместителей. Так, незамещенный пирролидинонитрен, по-видимому, практически нацело распадается по согласованному пути на азот и этилен (хотя, вопреки старым данным, в продуктах удалось обнаружить  $\sim 2\%$  циклобутана [45]), а введение алкильных и, тем более, арильных заместителей в положения 2 и 5 благоприятствует радикальному процессу.

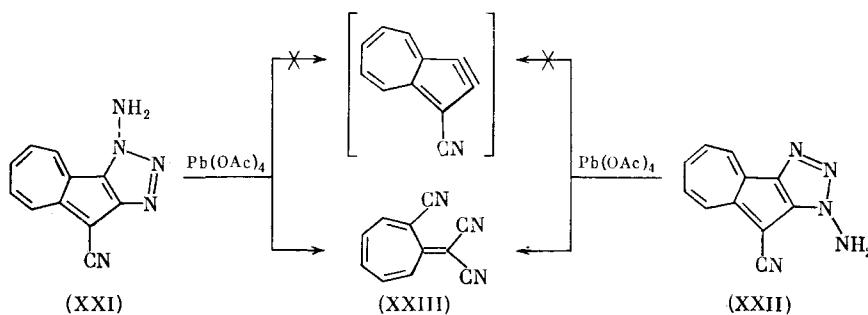
Обычным следствием радикального механизма является низкая стереоспецифичность реакции, но фрагментация аминонитреноов и соответствующих азосоединений представляет явное исключение. По-видимому,

здесь циклизация и  $\beta$ -распад интермедиатов бирадикального типа (какую бы структуру они ни имели) происходят заметно быстрее, чем вращение вокруг простых связей C—C. С повышением температуры, как и следовало ожидать, возрастает доля продуктов  $\beta$ -элиминирования, а стереоспецифичность распада снижается [45]. Аналогичные изменения происходят при переходе от прямого фотолиза стабильных аминонитреноов и азосоединений к сенсибилизированному [26], что, естественно, объясняется участием в процессе триплетных бирадикальных частиц.

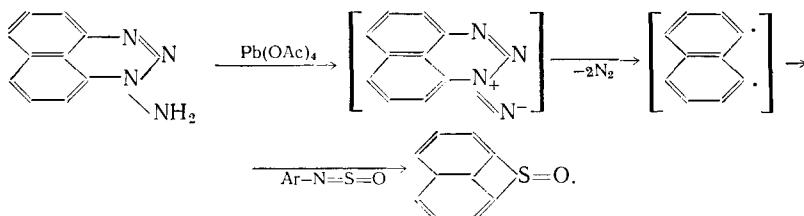
Фрагментация по схеме (2) ненасыщенных 1-(1,2,3-триазолил)нитреноов нашла широкое применение для генерации дегидроароматических углеводородов и других нестабильных производных ацетилена [3]. В последние годы ее использовали для получения 4,5-дегидротропона (XVIII) и его аддуктов с диенами [64—69] или енаминами [70]. Аналогично,



1,5-диамиnobензобистриазол (XIX) (и его 1,7-изомер) оказывается прекрасным синтетическим эквивалентом «1,4-дibenзина» (XX) в реакциях 1,3- и 1,4-циклоприсоединения (выходы диаддуктов 40—93%) [71—73]; однако при попытке получить по этой же схеме из аминоазуленотриазолов (XXI) или (XXII) соответствующий дегидроазулен выделен лишь продукт перегруппировки (см. ниже), гептафульвен (XXIII) [74]:

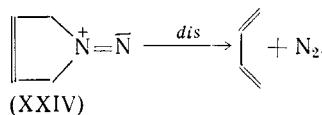


Сходная реакция использована для генерации 1,8-дегидронафтилина [75]:

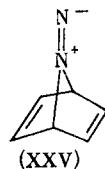


Для производных 3-пирролина типа (XXIV) разрешен согласованный хелетропный распад, причем на целом ряде примеров показано, что, в соответствии с правилами Вудворда — Хоффмана, этот процесс дейст-

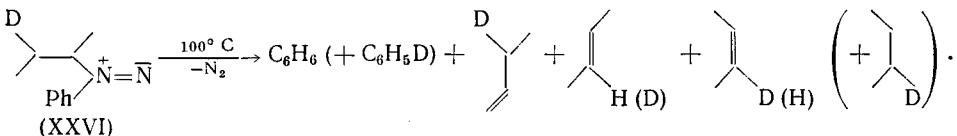
вительно идет дисротаторно и полностью стереоспецифично [3].



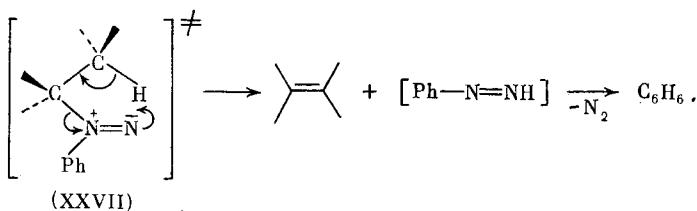
Результаты недавних расчетов [76] подтверждают возможность согласованного распада нитрена (XXIV), однако предсказывают для него сильно асимметричное переходное состояние (процесс согласованный, но не синхронный). Синхронную или почти синхронную фрагментацию расчеты допускают лишь для нитрена (XXV) [77], но, по мнению Дьюара, это исключение только подтверждает общий вывод о несимметричном переходном состоянии в хелетропных реакциях [76, 77].



Исследование распада диастереомерных (*treo-*- и *эритро-*) дейтерозамещенных аминонитренов (XXVI) [44] показало, что этот процесс идет высокостереоспецифично как *cis*-1,2-элиминирование:



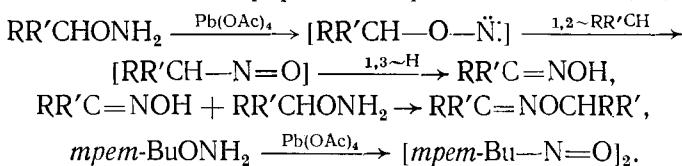
В каждом случае дейтерий остается лишь в одном из двух изомерных бутенов-2; это объясняется переносом протона к нитреновому атому азота в переходном состоянии (XXVII), что напоминает механизм фрагментации оксидов аминов [44].



Таким образом, согласованный (а не бирадикальный) распад аминонитренов возможен и в ациклическом ряду.

## 2. Перегруппировки

Перегруппировки, которые включают 1,2-миграцию заместителей к атому с незавершенной электронной оболочкой, характерны для всех секстетных частиц, в том числе для амино- и оксинитренов. Для алкохинитренов это является причиной постоянного присутствия в реакционных смесях оксимов, их эфиров и нитрозосоединений [78, 79];

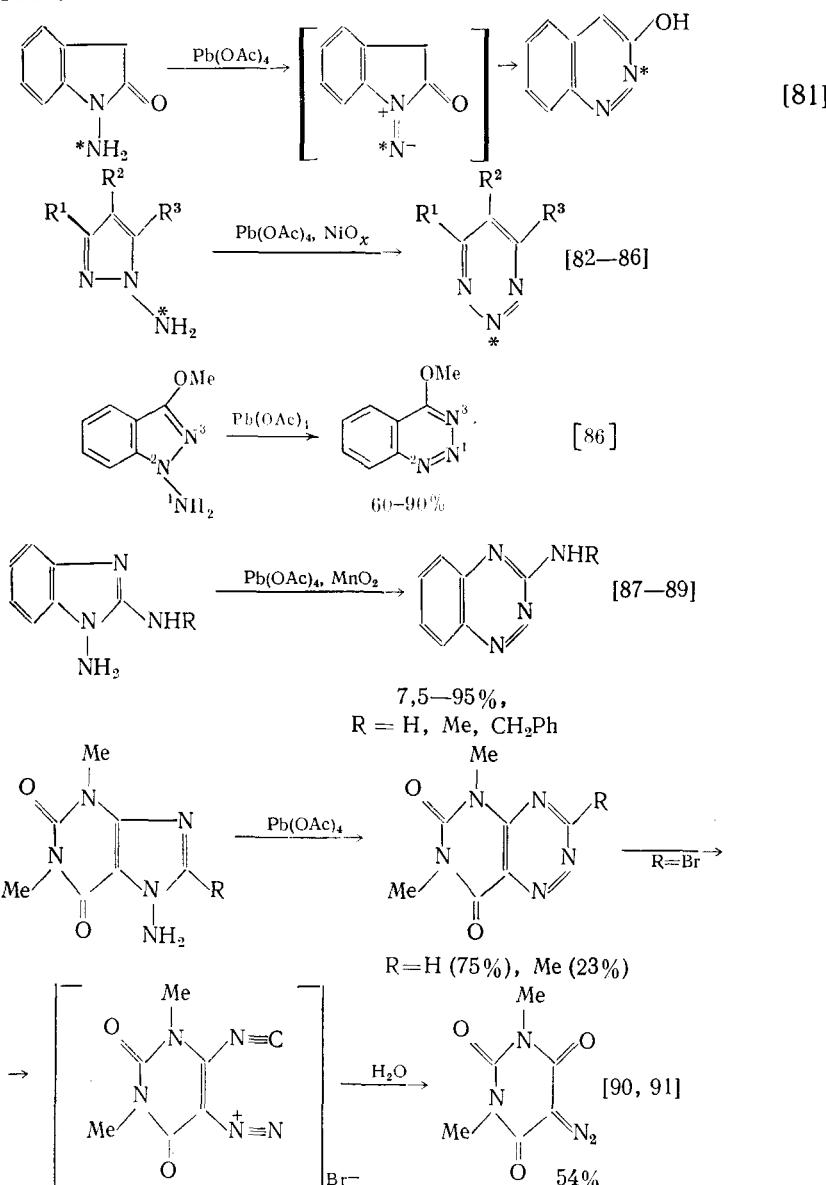


Выходы эфиров оксимов составляют 16—32%, а димера третичного нитрозосоединения — до 57%.

Соответствующее превращение простейшего аминонитрена (II) в существенно более стабильный (на 123 кДж/моль [9]) *транс*-диазен

HN-NH запрещено по симметрии [80], но тем не менее уже при 90 К *транс*-диазен оказывается одним из продуктов превращения нитрена (II) [29]. Для диалкиламинонитренов, напротив, 1,2-миграция алкильного радикала с инверсией у мигрирующего центра является уже разрешенным процессом, однако до сих пор однозначных примеров перегруппировки диалкиламинонитренов в алифатические азосоединения в литературе нет. Зато известен целый ряд превращений N-гетарилнитренов в соответствующие азосоединения с расширением цикла; многие из них имеют препаративное значение [3]. Дополнительной движущей силой здесь обычно является образование стабильной ароматической системы.

Так, окислением N-аминооксиндола получают циннолинол [3, 81], из N-аминопиразолов [82—86] и индазолов [86] — соединения ряда 1,2,3-триазина, а от замещенных 1,2-диаминобензимидазолов [87—89] и производных теофиллина [90, 91] удается перейти к соответствующим 1,2,4-триазинам:

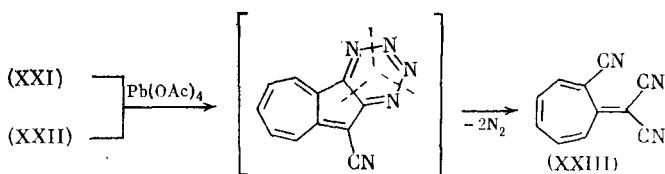


Наилучшие результаты, как правило, достигаются путем окисления аминосоединений действием ТАС — выходы 1,2,3-триазинов при этом обычно составляют 40—80%. Однако сам N-аминопиразол при использовании ТАС дает всего ~2% 1,2,3-триазина [85], хотя выход повышается до

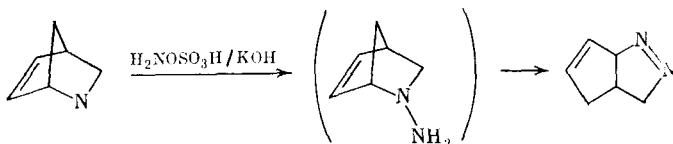
20% при окислении пероксидом никеля [83—85]. Такая зависимость выхода от природы окислителя, особенно при учете возможной роли N-ацетоксисоединений в ходе окисления аминосоединений ТАС [35], явно требует уточнения степени участия аминонитренов в описанных выше реакциях.

Существенное и не всегда понятное влияние на ход перегруппировок оказывают заместители. Незамещенный 1,2,3-триазин получается с низким выходом, а 4,5,6-трифенилзамещенный не получается вовсе [86]. Среди различных 2-замещенных 1-амиnobензимидазолов расширение цикла наблюдается только для 1,2-диаминопроизводных [87, 88]. Немного к сказанному добавляют и результаты исследования механизма трех первых реакций с помощью изотопного замещения [81, 86] (показаны на соответствующих схемах).

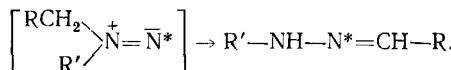
Родственная перегруппировка, но с образованием уже 1,2,3,4-тетраэдинового цикла, возможно происходит при окислении ТАС аминотриазолаазуленов (XXI) и (XXII) (см. выше) [74], конечным продуктом которого оказывается гептафульвен (XXIII):



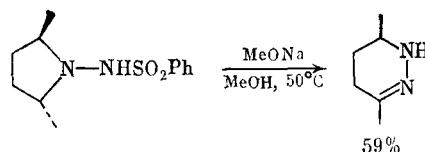
Наконец, не исключено, что аминонитрены участвуют в перегруппировках аллильного типа при окислении или восстановлении некоторых производных 2-азабицикло[2,2,1]гептена-5 [48], например:



Другим вариантом изомеризации аминонитренов является их превращение в монозамещенные гидразоны, так называемая «диазен-гидразонная» перегруппировка:



Моно-, а также дизамещенные гидразоны (о возможном пути их образования см. ниже) являются обычными продуктами окисления гидразинов [3, 39, 42, 43, 92], расщепления гидразидов сульфокислот и других реакций, в которых предполагается промежуточное участие аминонитренов. В гетероциклическом ряду результатом перегруппировки оказывается расширение цикла [27, 45, 93], например [45]:



Реакция кажется вполне аналогичной уже рассмотренной перегруппировке алкоксинитренов в оксимы, особенно, если учесть, что алифатические азосоединения тоже сравнительно легко изомеризуются в более устойчивые гидразоны [3]. Однако сходство здесь, главным образом, формальное. Наиболее убедительно это демонстрируют результаты щелочного разложения 1,1-диэтил- и 1-бензил-1-фенил-2-арилсульфонил-гидразинов-2-<sup>15</sup>N [3], а также наших опытов по нейтрализации раствора-

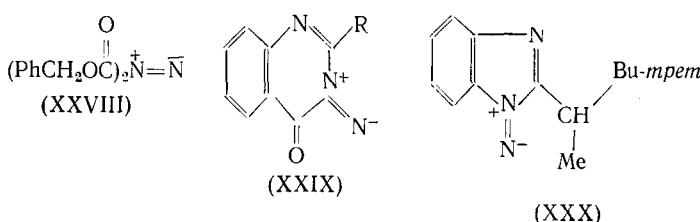
ров бромида 1,1-диэтилдиазения, аналогично меченого  $^{15}\text{N}$ . Во всех случаях получаются гидразоны, содержащие метку преимущественно (а чаще исключительно) у иминного атома азота. Между тем очевидно, что при течении реакции по схеме «нитрен  $\rightarrow$  азосоединение  $\rightarrow$  гидразон» оба атома азота оказались бы меченными в равной степени. Для объяснения перегруппировки предлагали и другие механизмы (с промежуточным образованием диазиридинов, азометиниминов и т. д. [3]).

### 3. Присоединение по кратным связям углерод — углерод

Присоединение амино- и алcoxинитренов по связи C=C является общим методом синтеза разнообразных N-амино- и N-алcoxинизиридинов [1—7, 94]. На многочисленных примерах показано, что реакция идет полностью стереоспецифично, с сохранением конфигурации, выход продуктов сильно зависит от природы заместителей при двойной связи и типа нитрена.

Расчет простейшей модельной реакции аминонитрена  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{N}^+$ : (II) с этиленом [80, 95, 96] показывает, что она может идти двумя путями — как восстановление этилена до этана с образованием молекулы  $\text{N}_2$  [80] (причем без перегруппировки  $\text{H}_2\ddot{\text{N}}\text{N}^+$ : в *цис*-диimid  $\text{HN}=\text{NH}$ , ср. [52]) и как линейный хелатропный процесс образования N-аминоизиридина [95, 96] с сохранением плоскости симметрии в ходе сближения реагентов [96]. Результаты расчетов *ab initio* [96] и методом МПДП [95] сходятся в том, что присоединение носит электрофильный характер. Перенос заряда с этилена на нитрен в переходном состоянии составляет  $\sim 0,1$ — $0,16$  е, причем избыточный отрицательный заряд концентрируется, в основном, на центральном атоме азота. Тепловой эффект реакции весьма невелик, а барьер активации оценивается в 90—100 кДж/моль.

Из приведенных данных следует, что присоединение аминонитренов по связи C=C с энергетической точки зрения не слишком выгодно, однако должно облегчаться при наличии в молекуле аминонитрена заместителей, способных стабилизировать дополнительный отрицательный заряд в переходном состоянии. В соответствии с этим в реакции по кратным связям вступают лишь те аминонитрены, которые имеют по крайней мере один, а лучше — два электроноакцепторных заместителя: фталimidонитрен (ФИН) (XII), ацилзамещенные нитрены (XIII), (XXVIII), гетероароматические нитрены (XXIX), (XXX) и им подобные.

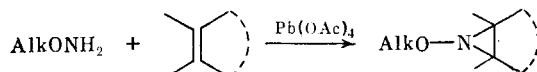


Возможно, что именно наличием электроотрицательного атома кислорода объясняется способность к реакциям присоединения алcoxинитренов.

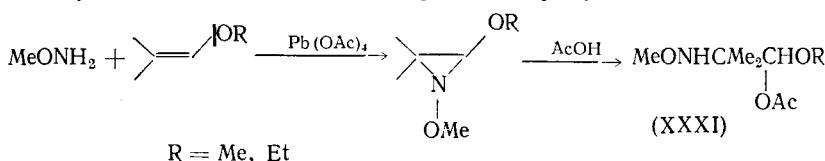
Для генерации N- и O-нитренов в реакциях с кратными связями чаще всего используют окисление соответствующего аминосоединения действием ТАС. Однако как уже было сказано, по крайней мере при окислении аминохиназолона (IX) роль нитрена (XI) может исполнять соответствующее N-ацетоксипроизводное (X) [35] (см. выше). Вероятно (хотя и не обязательно), что и во многих других случаях именно подобные нитреноиды являются действительными промежуточными соединениями и, скажем, вместо алcoxинитренов мы имеем дело с производными N-ацетоксигидроксиламина. Эту альтернативу надо все врем-

мя иметь в виду, хотя в целях краткости изложения делать соответствующие оговорки в дальнейшем мы не будем.

Окисление алcoxаминов ТАС в присутствии различных олефинов дает соответствующее N-алcoxазиридины [2, 5, 6, 94, 97—99].

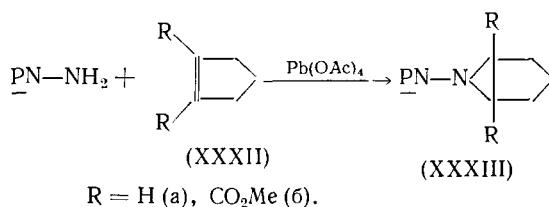


Выходы аддуктов колеблются в широких пределах (7—45%) и определяются, по-видимому, не только активностью двойной связи в олефинах, но и легкостью конкурирующих перегруппировок (см. выше). На примере стереоизомерных 2-бутенов показано, что присоединение протекает полностью стереоспецифично [97] (сделанный ранее противоположный вывод [100] вызван, вероятно, ошибками при определении структуры продуктов). В реакции с виниловыми эфирами выделены ацетаты (XXXI), которые можно рассматривать как продукты раскрытия кольца промежуточных 1,2-диалкоксиазиридинов уксусной кислотой [101]:



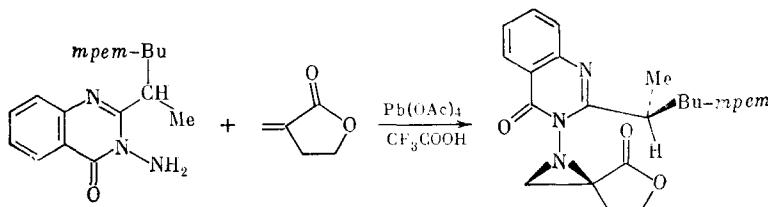
Набор аминонитренов в реакциях со связями C=C в работах последнего десятилетия довольно традиционен. Это, прежде всего, ФИН (XII) [35, 53, 54, 102—114], нитрены ряда хиназолона (XXIX) [35, 105, 115—117] и бензимидазола (XXX) [118]. Выходы аминоазиридинов здесь обычно составляют 50—70%, но могут доходить и до 95% при весьма небольшом избытке олефина. Недавно предложили использовать в синтезе аминоазиридинов диациламинонитрен (XXVIII) [119], однако для получения даже довольно умеренных выходов азиридинов (30—70%) здесь требуется почти стократный избыток субстрата. Вместе с тем, с неплохими выходами азиридины образуются при присоединении монозамещенных ациламинонитренов (XIII) к циклогексену и Z-4-метилпентену-2 [58], причем это — вообще первый пример межмолекулярных реакций монозамещенных нитренов. До сих пор считалось, что они слишком неустойчивы и моментально распадаются с выделением азота. Вместе с тем, стабильный ациламинонитрен (VIIб) не взаимодействует ни с циклогексеном, ни с дигидропираном, ни с метилакрилатом [27].

Фталimidонитрен (XII) и другие гетарилнитрены гладко реагируют с самыми разнообразными кратными связями. С хорошими выходами соответствующие аминоазиридины получены из инденов [105, 108, 113] и индоллов [110] (ср. [105]), производных циклопентадиена [108, 109] и виниловых эфиров фосфоновых кислот [103, 117], норборнадиена и его аналогов [104, 107, 114], пропелладиен [102] и т. д. В реакциях ФИН (XII) с производными циклопентена (XXXII) образуются соответствующие 6-азабицикло[3.1.0]гексаны (XXXIII) [105, 120]:



Нитрен (XXIX), R=Me реагирует с самим циклопентеном (XXXIIa), но не с диэфиром (XXXIIb) [105]. Не удалось получить и его аддукт с 1,2-ди(метоксикарбонил)циклобутеном [105], в то время как ФИН дает азиридин (XXXIIb) [105] и присоединяется даже к 1,2-дихлорциклобутену, образуя напряженный 1,4-дихлор-5-азабацикло[2.1.0]пентан [120].

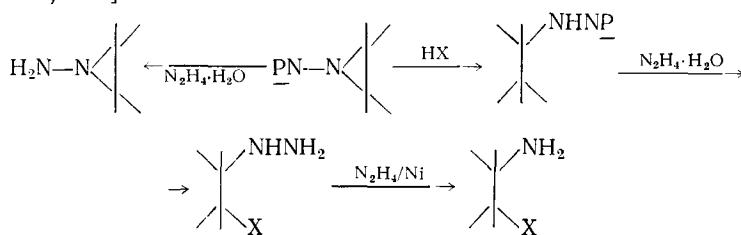
Присоединение хиральных нитренов (XXIX), R-*тетр*-Bu(Me)CH [115, 116] и (XXX) [118] к прохиральным олефинам приводит к смесям диастереомерных азиридинов в различных соотношениях. При добавлении в реакционную смесь нескольких эквивалентов CF<sub>3</sub>COOH (ТФУК) реакцию удается проводить при —60°C что резко повышает ее стереоселективность [115, 116]. Например, в присутствии ТФУК из метиленбутиrolактона вместо смеси примерно равных количеств диастереомеров образуется только один азиридин [115, 116].



Добавление до 10 экв. ТФУК сильно облегчает азиридинирование малореакционных субстратов производными хиназолона [117]. Так, для хлористого аллила (1,5 экв.) выход аддукта с нитреном (XXIX), R=Et в присутствии 6 экв. ТФУК возрастает с 10 до 90%. Кроме того, по данным конкурентных реакций происходит повышение селективности реагирующей частицы. Возможным объяснением всех этих изменений считаю протонирование промежуточного аминонитрена (XXIX) по атому N(1) хиназолонового ядра [115—117].

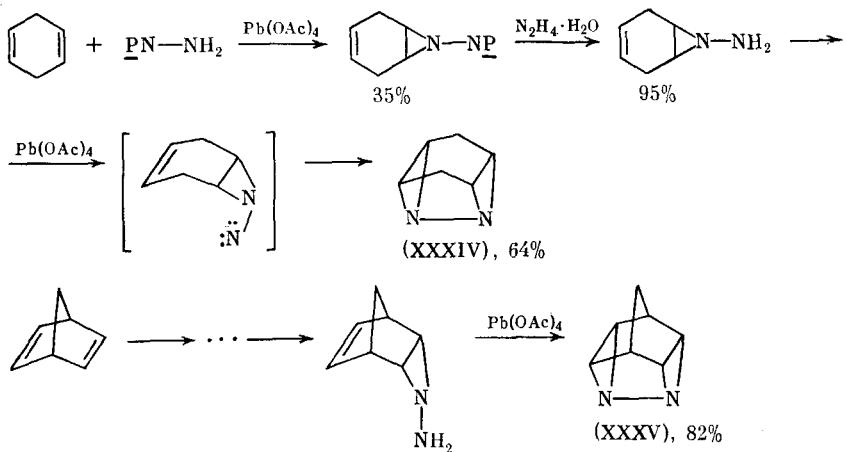
Хотя, как уже отмечалось, N-гетариленитрены реагируют с самыми разнообразными субстратами, сложилось мнение об их нуклеофильной природе (см., например, [105]). Однако недавно на примере типичного и, пожалуй, наиболее изученного из них — ФИН (XII) методом конкурентных реакций мы показали, что его присоединение к серии ядерно-замещенных стиролов носит электрофильный характер [111, 113]. Большую роль в реакции играют вторичные орбитальные взаимодействия гетероциклического ядра N-нитрена с ненасыщенными заместителями при атакуемой связи (арomaticское ядро, двойная связь, карбонильная группа и т. д.) [3, 112—118]. Для их реализации в переходном состоянии аминонитрен и субстрат должны располагаться в параллельных плоскостях, причем необходима *син*-ориентация ненасыщенного заместителя и гетероциклического остатка. Выгодность такого строения переходного состояния ярко проявляется в преимущественном образовании термодинамически менее стабильных *син*-инвертомеров азиридинов [3, 112—118] и, возможно, служит одной из причин асимметрической индукции в реакциях хиральных нитренов [115, 116, 118].

Аддукты N-нитренов по связи C=C — разнообразные аминоазиридины — интересны не только по себе, но и как возможные полупродукты в синтезе многочисленных функциональных производных гидразина, аминов и т. д. [121]. Особенно удобны в этом отношении N-фталимидо-азиридины, поскольку фталоильная группировка может быть легко снята [102, 104, 121]:



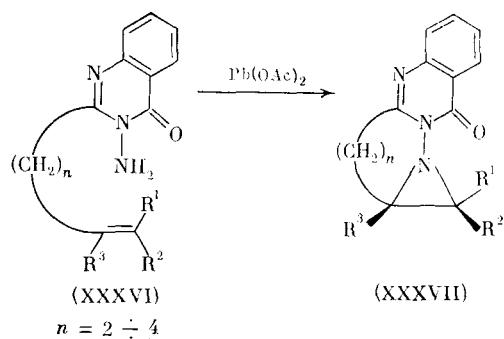
X = PhO, PhS, PhNH, TsO, OH, OAc и т.д.

Эта возможность использована в синтезе полициклических гидразинов (XXXIV) и (XXXV) [104]:



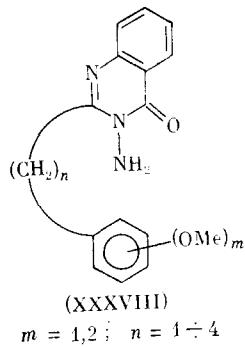
Необходимо, правда, отметить, что присоединение ФИН к производным норборнена и норборнадиена дает, в основном, экзо-аддукты [104, 107, 114] и нужный для синтеза (XXXV) эндo-азиридин составляет всего около 10% смеси изомеров [104].

Кроме приведенных внутримолекулярных реакций, другие случаи присоединения диалкиламинонитренов по связи  $\text{C}=\text{C}$  неизвестны. Очевидно, что успех здесь объясняется пространственной близостью взаимодействующих группировок [104] (ср. [102]). Влияние электронных и пространственных факторов на внутримолекулярное присоединение типичных ациламинонитренов подробно исследовано на примере производных аминохиназолона [122—133]. Для большого ряда алкиниламинохиназолонов (XXXVI), часто содержащих в разветвленной боковой цепи две различные двойные связи, показано, что реакция во всех случаях идет по согласованному механизму и приводит к соответствующим полициклическим аминоазиридинам (XXXVII) [122—126]:



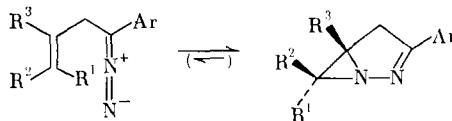
Однако при короткой боковой цепи ( $n=2$ ) симметричное переходное состояние должно быть сильно напряженным. Поэтому образование двух связей  $\text{C}=\text{N}$  происходит несинхронно, и реализуется полярное семичленное переходное состояние с локализацией заметного положительного заряда на  $\beta$ -углеродном атоме двойной связи [126].

Сходные выводы следуют из результатов окисления ТАС аминохиназолонов (XXXVIII), содержащих в боковой цепи активированное ароматическое ядро [127—133]. При  $n=2 \div 4$ , подобно межмолекулярным реакциям [134], здесь формально получаются продукты внедрения нитрина в ароматические связи  $\text{C}=\text{H}$ , а также расширения ароматического кольца до азелинового [127—133], однако короткий соединительный мостик ( $n=1$ ) исключает участие арильного заместителя в реакции [127].

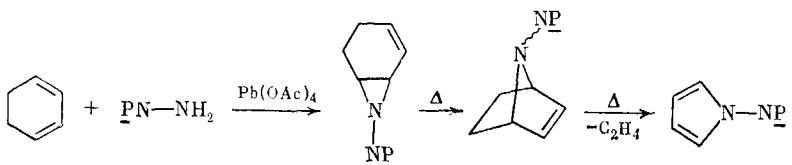


Увеличение цепи на одно звено ( $n=2$ ) приводит к сильно полярному симметриченному переходному состоянию, процесс идет, по существу, по механизму  $S_F$ . В длинноцепных соединениях ( $n=3,4$ ) реакция уже, как обычно [134], включает стадии образования и раскрытия 7-азаноркараметенов [127—133]. Существенно отметить, что во всех рассмотренных реакциях [122—133] хиназолонилнитрен проявляет электрофильные свойства.

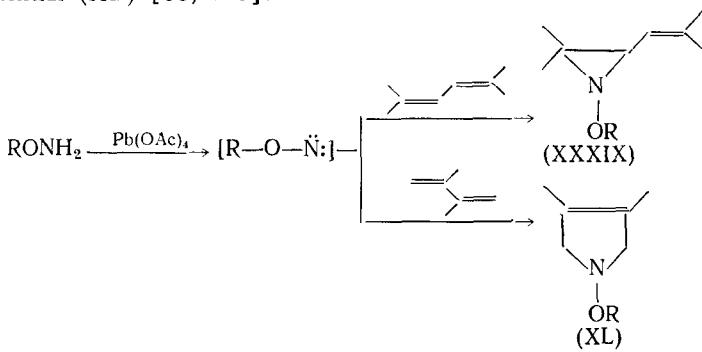
Любопытная аналогия между аминонитренами и диазосоединениями видна во внутримолекулярной циклизации аллилзамещенных арилдиазометанов [135]:



При взаимодействии аминонитренов с диенами-1,3 и циклооктатетраеном получены соответствующие азиридины с выходами 30—70%. Несимметричные диены (изопрен, пентадиен-1,3) дают смесь сравнимых количеств двух изомерных винилазиридинов. Ни диаддуктов, ни продуктов 1,4-присоединения при этом не образуется [3]. Винилазиридины весьма неустойчивы и легко раскрываются под действием нуклеофилов, а при нагревании изомеризуются в производные 3-пирролина [136, 137], например [137]:

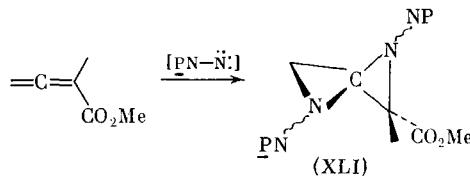


Алкоксинитрены реагируют с сопряженными диенами неоднозначно [99]: их присоединение к 2,5-диметилгексадиену-2,4 дает алкоксиазиридины (XXXIX), из 2,4-диметилпентадиена-1,3, кроме аналогичных непредельных азиридинов, образуются изомерные им 3-пирролины [99], а в реакциях с 2,3-диметилбутадиеном-1,3 главными продуктами 1-алкоципирролины (XL) [99, 100]:

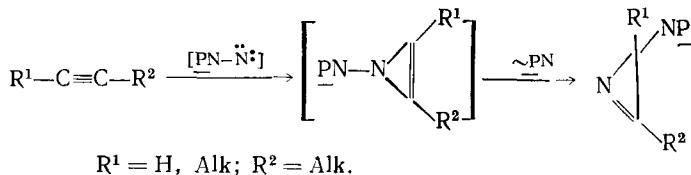


Формально 3-пирролины можно рассматривать как продукты 1,4-присоединения алкооксиионитренов, однако возможно, что они образуются просто в результате легкой изомеризации промежуточных непредельных алкооксиазиридинов [94].

Присоединение ФИН (XII) к метиловому эфиру 2-метилбутадиено-вой кислоты, в отличие от 1,3-диенов, приводит к диаддукту, которому приписана спироструктура (XL1) [138]:

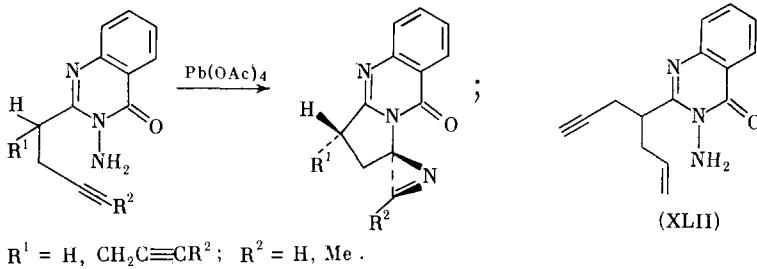


Взаимодействие этого же нитрена с алкилацетиленами приводит к 2Н-азиринам с низкими выходами (2–15%) [139]. На первой стадии, вероятно, образуются антиароматичные 1Н-азирины:



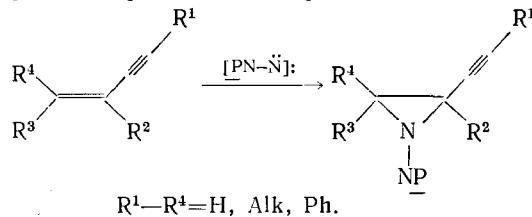
$R^1 = H, Alk; R^2 = Alk.$

Ацетилены с электроноакцепторными заместителями, толан, фенил- и трет-бутилацетилены в эту реакцию вообще не вступают [139]. Внутримолекулярное присоединение по связи  $C\equiv C$  идет легко, давая азирины с выходами 80–100% [140–142]:



$R^1 = H, CH_2C\equiv CR^2; R^2 = H, Me.$

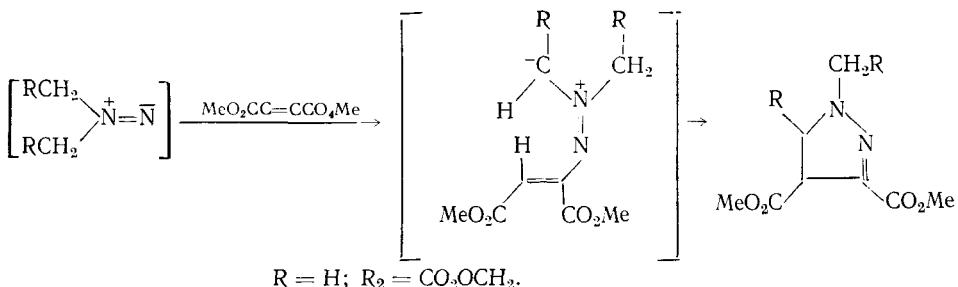
Вместе с тем, при окислении ТАС аминохиназолона (XLII) с выходом 84% образуется только аддукт по связи  $C=C$  [142]. Также полностью региоселективно идет реакция ФИН (XII) с сопряженными енинами [139, 143]<sup>1</sup>, которая может служить удобным методом синтеза 2-алкинил-1-аминоазиридинов различного строения:



$R^1=R^4=H, Alk, Ph.$

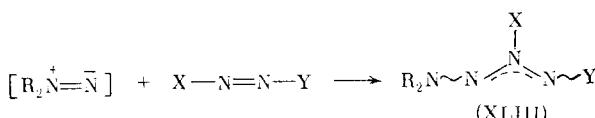
Присоединение по кратным связям характерно почти исключительно для ациламинонитренов. Однако недавно описана реакция, которую трактует как взаимодействие тройной связи в диметилацетилендикарбонилате с диалкиламинонитренами по механизму «енового» типа [59]:

<sup>1</sup> См. также Кузнецов М. А., Семеновский В. В., Белов В. Н., Гиндин В. А.//Химия гетероциклических соединений. 1989. С. 235.



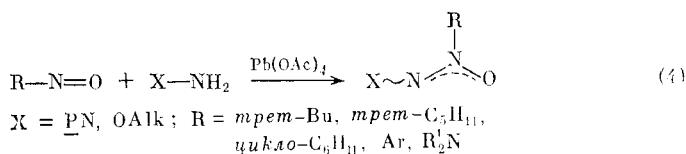
#### 4. Реакция со связями $N=X$ ( $X=N, O, C$ )

Взаимодействие аминонитренов с азосоединениями приводит к образованию 1,3-диполярных соединений нового класса — аминоазиминов (XLIII):



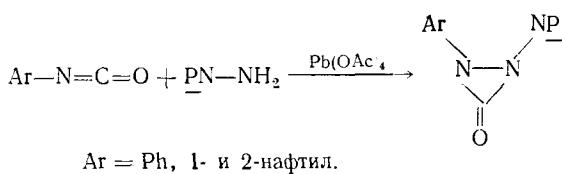
Поскольку эта реакция подробно освещена в недавнем обзоре [144], здесь мы хотели бы лишь отметить общее правило «взаимной дополнительности» заместителей в нитрене и азосоединении. Оказывается, что ФИН (XII) гладко присоединяется к азоалканам, 1-пиразолинам, азобаренам, а дифенил- и диалкиламионитрены, наоборот, хорошо реагируют с производными азодикарбоновой кислоты, однако все попытки провести «перекрестные реакции» успехом пока не увенчались.

Аналогично (по НЭП атома азота) присоединяется ФИН (XII) [145—147], а также ряд аллоксинитренов [148, 149] к различным С-нитрозосоединениям [145, 148] и нитрозаминам [146, 149]:



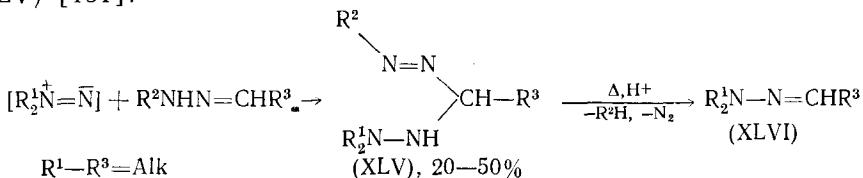
Фталимидодиазеноксиды (XLIV),  $X=PN$  получаются из С-нитрозосоединений с выходами 80—94% (исключение — нитроциклогексан, 18% [145], выходы аддуктов ФИН с нитрозаминами составляют 70—80% [146]). Выходы аллоксиддиазеноксидов (XLIV),  $X=OAlk$ , обычно ниже, однако тоже могут доходить до 60—70% [148, 149]. Существенно отметить, что при генерации ФИН термолизом его аддукта с ацетилбензофuranом в присутствии нитроциклогексана соответствующий диазеноксид (XLIV),  $X=PN$ ,  $R=\text{цикло}-C_6H_{11}$ , получен с выходом 23% [145] (даже выше, чем при использовании ТАС). Попытка распространить реакцию (4) на О-нитрозосоединения оказалась неудачной: при окислении ТАС аминофталимида в присутствии изоамилнитрита образование аддуктов не зафиксировано [146].

Надежных примеров присоединения ациламионитренов и аллокси-нитренов по связи  $C=N$  в литературе нет. Напротив, сообщалось, что при окислении аллоксиаминов ТАС в присутствии целого набора соединений: азометинов, азинов, гидразонов, аксимов и их эфиров, возможных аддуктов в реакционных смесях не обнаружено [98]. Правда утверждают, что ФИН способен присоединяться по связи  $C=N$  арилизо-цианатов, давая фталимидодиазироны [150]:



Однако здесь стоит отметить, что арилизоцианаты легко реагируют с первичными аминами, давая производные мочевины. Поэтому при их смешении с аминофталимидом должен быстро получаться соответствующий семикарбазид, который, по-видимому, и окисляется далее ТАС.

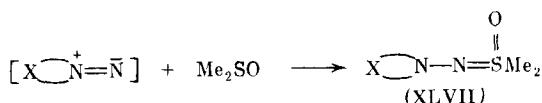
Вместе с тем, диалкиламинонитрены реагируют сmonoалкилгидразонами альдегидов, давая так называемые геминальные азогидразины (XLV) [151]:



При нагревании, действии кислот и просто при стоянии азогидразины (XLV) разлагаются до дизамещенных гидразонов (XLVI) [151]. Поскольку монозамещенные гидразоны легко получаются при диазен-гидразонной перегруппировке, возможно, что этой последовательностью реакций объясняется постоянное присутствие дизамещенных гидразонов среди продуктов превращений диалкиламинонитренов.

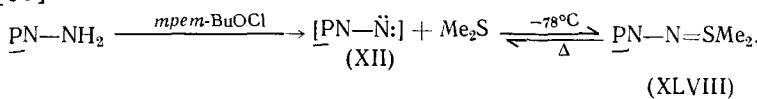
### 5. Реакции с диметилсульфидом, сульфоксидами. Образование тетразенов

Перечисленные в заголовке реакции объединяют то, что все они сводятся к атаке нитрена по НЭП какого-либо гетероатома. Примеры такого взаимодействия мы уже видели в предыдущем разделе — присоединение нитренов к азо- и нитрозосоединениям идет именно по НЭП атома азота. Сходным образом N-гетарилнитрены, способные к присоединению по кратным связям, реагируют с классической «ловушкой» сестринских частиц — диметилсульфоксидом (ДМСО) и другими сульфоксидами [3, 27, 28, 85, 119]:

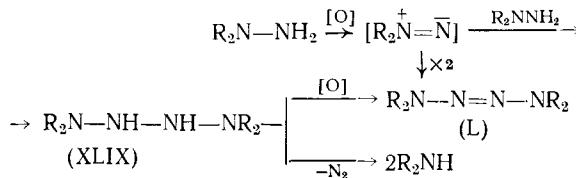


При этом с выходом, близким к количественному, образуются весьма устойчивые сульфоксимины (XLVII). Атака по НЭП атома серы протекает так быстро, что винилзамещенные сульфоксиды превращаются в ненасыщенные сульфоксимины без следов присоединения по двойной связи [152]. Стабильный нитрен (VIIб) с ДМСО не реагирует [27], хотя соответствующие нитренам (VIIа, б) сульфоксимины (XLVII) удалось получить при окислении исходных ацилгидразинов ТАС в ДМСО [28]. Здесь они явно образуются из «предшественников» свободных нитренов. Вопреки ожиданиям, при окислении алкооксииаминов действием ТАС в ДМСО аддукты алкооксиионитренов с растворителем зафиксировать не удалось [98].

Присоединение ФИН (XII) к диметилсульфиду дает довольно лабильный сульфимид (XLVIII), который уже при комнатной температуре медленно (а при ее повышении — быстро) диссоциирует с отщеплением  $\text{Me}_2\text{S}$  [53]:



Общий характер носит взаимодействие аминонитренов с исходными для их получения веществами, чаще всего производными гидразина [3]. Промежуточными соединениями здесь являются весьма нестабильные тетразаны (XVII), которые могут распадаться, давая продукты дезаминирования, или же превращаться в 2-тетразены (L), обычные продукты окисления 1,1-дизамещенных гидразинов [3, 85, 119]:



Стабильные аминонитрены дают тетразены (*L*) просто в результате димеризации [20—26].

По аналогии с тетразенами при окислении алкоксиаминов следовало бы ожидать образования 1,2-диалкоксидаценов  $\text{RON}=\text{NOR}$ . Однако эти соединения крайне неустойчивы и до сих пор ни в каких превращениях алкоксинитренов зафиксированы не были.

\* \* \*

Последнее десятилетие дало богатый материал, иллюстрирующий разнообразие превращений амино- и оксинитренов. Хотя круг изученных реакций и методов генерации оксинитренов заметно уже, полученные данные свидетельствуют о их сходстве с аминонитренами. С дальнейшим прогрессом этой области химии секстетных азотистых интермедиатов непосредственно связана общая проблема разграничения реакций собственно нитренов и «нитроидов». Своего рода эталоном здесь могут служить свойства и превращения стабильных нитренов. С точки зрения теории органической химии в целом представляет интерес исследование механизмов распада и перегруппировок амино- и косинитренов. Большие синтетические перспективы имеют их реакции с разнообразными ненасыщенными соединениями. Очевидно, что в ближайшем будущем останутся актуальными поиски новых типов амино- и оксинитренов, новых методов их генерации и новых превращений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Nitrenes/Ed. W. Lwowski. N. Y.: Wiley Intersci, 1970.
  2. Azides and nitrenes: reactivity and utility/Ed. E. F. V. Scriven. Orlando: Acad. Press, 1984.
  3. Иоффе Б. В., Кузнецов М. А., Потехин А. А. Химия органических производных гидразина. Л.: Химия, 1979.
  4. Иоффе Б. В., Кузнецов М. А./Успехи химии. 1972. Т. 41. С. 241.
  5. Иоффе Б. В., Семенов В. П., Оглоблин К. А./Журн. Всесоюз. об-ва им. Д. И. Менделеева. 1974. Т. 19. С. 314.
  6. Семенов В. П., Студеников А. Н., Оглоблин К. А./Там же. 1979. Т. 24. С. 485.
  7. Белов В. Н./Современные проблемы органической химии/Под ред. К. А. Оглоблина. Л.: Изд-во ЛГУ, 1986. Вып. 8. С. 4.
  8. Decleva P., Lisini A./Chem. Phys. 1987. V. 112. P. 339.
  9. Davis J. H., Goddard W. A./J. Amer. Chem. Soc. 1977. V. 99. P. 7111.
  10. Casewit C. J., Goddard W. A./Ibid. 1980. V. 102. P. 4057.
  11. Heath G. A., Mason R., Thomas K. M./Ibid. 1974. V. 96. P. 259.
  12. Bishop M. W., Chatt J., Dilworth J. R. et al./J. Chem. Soc. Dalton Trans. 1979. P. 1600.
  13. Bossard G. E., George T. A./Inorg. Chim. Acta. 1981. V. 54. P. L239.
  14. Barrientos-Penna C. F., Einstein F. W. B., Jones T., Sutton D./Inorg. Chem. 1982. V. 21. P. 2578.
  15. Tan L. S., Goeden G. V., Haymore B. L./Ibid. 1983. V. 22. P. 1744.
  16. Colquoun H. M./Accounts Chem. Res. 1984. V. 17. P. 23.
  17. Mansuy D., Battioni P., Mahy J.-P./J. Amer. Chem. Soc. 1982. V. 104. P. 4487.
  18. Mahy J.-P., Battioni P., Mansuy D. et al./Ibid. 1984. V. 106. P. 1699.
  19. Hinsberg W. D., Dervan P. B./Ibid. 1978. V. 100. P. 1608.
  20. Hinsberg W. D., Dervan P. B./Ibid. 1979. V. 101. P. 6142.
  21. Schultz P. G., Dervan P. B./Ibid. 1980. V. 102. P. 878.

22. Dervan P. B., Squillacote M. E., Lahti P. M. et al.//*Ibid.* 1981. V. 103. P. 1120.  
 23. Schultz P. G., Dervan P. B.//*Ibid.* 1981. V. 103. P. 1563.  
 24. Hinsberg W. D., Schultz P. G., Dervan P. B.//*Ibid.* 1982. V. 104. P. 766.  
 25. McIntyre D. K., Dervan P. B.//*Ibid.* 1982. V. 104. P. 6466.  
 26. Schultz P. G., Dervan P. B.//*Ibid.* 1982. V. 104. P. 6660.  
 27. Miller R. D., Göltz P., Janssen J., Lemmens J.//*Ibid.* 1984. V. 106. P. 1508.  
 28. Miller R. D., Göltz P., Janssen J., Lemmens J.//*Ibid.* 1984. V. 106. P. 7277.  
 29. Sylwester A. P., Dervan P. B.//*Ibid.* 1984. V. 106. P. 4648.  
 30. Wiberg N., Fischer G., Bachhuber H.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1976. V. 15. P. 385.  
 31. Wiberg N., Fischer G., Bacchuber H.//*Z. Naturforsch.* 1979. B. 34b. S. 1385.  
 32. Powell B. F., Overberger C. G., Anselme J.-P.//*J. Heterocycl. Chem.* 1983. V. 20. P. 121.  
 33. Back T. G.//*Chem. Commun.* 1981. P. 530.  
 34. Back T. G., Kerr R. G.//*Can. J. Chem.* 1982. V. 60. P. 2711.  
 35. Atkinson R. S., Kelly B. J.//*Chem. Commun.* 1987. P. 1362.  
 36. Achropel F., Sauer J.//*Tetrahedron Lett.* 1974. P. 2945.  
 37. Hoesch L., Dreiding A. S.//*Helv. chim. acta.* 1975. V. 58. P. 980.  
 38. Fuchigami L., Sato T., Nonaka T.//*Electrochim. Acta.* 1986. V. 33. P. 365.  
 39. Nonaka T., Lee J. K.//*J. Chem. Soc. Japan (Kagaku Kaishi).* 1984. P. 1769.  
 40. Mathur M. A., Sisler H. H.//*Inorg. Chem.* 1981. V. 20. P. 426.  
 41. Tuazon E. C., Carter W. P. L., Brown R. W. et al.//*J. Phys. Chem.* 1983. V. 87. P. 1600.  
 42. Kano K., Koga M., Anselme J.-P.//*Bull. Soc. chim. belg.* 1987. V. 96. P. 137.  
 43. Mathur M. A., Sisler H. H., Morgenthaler L. N.//*Inorg. Chem.* 1979. V. 18. P. 2350.  
 44. Duan D. C., Dervan P. B.//*J. Org. Chem.* 1983. V. 48. P. 970.  
 45. Dervan P. B., Uyehara T.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2076.  
 46. Савин В. И., Морозов В. И., Курاء Ю. П.//*Журн. орган. хими.* 1983. Т. 19. С. 977.  
 47. Савин В. И.//*Там же.* 1987. Т. 23. С. 19.  
 48. Heesing A., Keller L.//*Chem. Ber.* 1986. B. 119. S. 1413.  
 49. Nakajima M., Anselme J.-P.//*J. Org. Chem.* 1980. V. 45. P. 3673.  
 50. Nishiyama K., Anselme J.-P.//*Ibid.* 1978. V. 43. P. 2045.  
 51. Nakajima M., Anselme J.-P.//*Tetrahedron Lett.* 1984. V. 25. P. 139.  
 52. Lahti P. M.//*Ibid.* 1983. V. 24. P. 2343.  
 53. Edwards M., Gilchrist T. L., Harris J., Rees C. W.//*J. Chem. Res. (H).* 1979. P. 1687.  
 54. Белов В. Н., Кузнецов М. А.//*Журн. орган. хими.* 1988. Т. 24.  
 55. Schultz A. G., Shen M.//*Tetrahedron Lett.* 1979. P. 2969.  
 56. Schultz A. G., Shen M., Ravichandran R.//*Ibid.* 1981. V. 22. P. 1767.  
 57. Shen M., Schultz A. G.//*Ibid.* 1981. V. 22. P. 3347.  
 58. Carpin L. A., Padykula R. E.//*Chem. Commun.* 1986. P. 747.  
 59. Kano K., Kelly C. A., Anselme J.-P.//*Tetrahedron Lett.* 1982. V. 23. P. 1427.  
 60. Tufariello J. J., Milowsky A. S., Al-Nuri M., Goldstein S.//*Ibid.* 1987. V. 28. P. 263.  
 61. Dannenberg J. J., Rocklin D.//*J. Org. Chem.* 1982. V. 47. P. 4529.  
 62. Dannenberg J. J.//*Ibid.* 1985. V. 50. P. 4963.  
 63. Doubleday C., Camp R. N., King H. F. et al.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1984. V. 106. P. 447.  
 64. Nakazawa T., Murata I.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1975. V. 14. P. 711.  
 65. Nakazawa T., Murata I.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1977. V. 99. P. 1996.  
 66. Nakazawa T., Niimoto Y., Murata I.//*Tetrahedron Lett.* 1978. P. 569.  
 67. Nakazawa T., Kubo K., Murata I.//*Angew. Chem. Int. Ed.* 1981. V. 20. P. 189.  
 68. Yamochi H., Nakasui K., Nakazawa T., Murata I.//*Chem. Lett.* 1982. P. 459.  
 69. Nakazawa T., Nishikawa F., Ashizawa M. et al.//*Ibid.* 1985. P. 1281.  
 70. Nakazawa T., Ashizawa M., Nishikawa F. et al.//*Tetrahedron Lett.* 1986. V. 27. P. 3005.  
 71. Hart H., Ok D.//*Ibid.* 1984. V. 25. P. 2073.  
 72. Hart H., Ok D.//*J. Org. Chem.* 1986. V. 51. P. 979.  
 73. Ok D., Hart H.//*Ibid.* 1987. V. 52. P. 3835.  
 74. Nakazawa T., Kodama M., Kinoshita S., Murata I.//*Tetrahedron Lett.* 1985. V. 26. P. 335.  
 75. deLuca G., Pizzabiocca A., Renzi G.//*Chem. and Ind.* 1983. P. 679.  
 76. Dewar M. J. S., Chantranupong L.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1983. V. 105. P. 7152.  
 77. Dewar M. J. S., Chantranupong L.//*Ibid.* 1983. V. 105. P. 7161.  
 78. Арцыбашева Ю. П., Иоффе Б. В.//*Журн. орган. хими.* 1978. Т. 14. С. 445.  
 79. Иоффе Б. В., Арцыбашева Ю. П.//*Там же.* 1981. Т. 17. С. 911.  
 80. Pasto D. J., Chipman D. M.//*J. Amer. Chem. Soc.* 1979. V. 101. P. 2290.  
 81. Williams M. T.//*J. Chem. Res. (M).* 1986. P. 1185.  
 82. Ohsawa A., Arai H., Ohnishi H., Igeta H.//*Chem. Commun.* 1980. P. 1182.  
 83. Ohsawa A., Arai H., Ohnishi H., Igeta H.//*Ibid.* 1981. P. 1174.  
 84. Ohsawa A., Arai H., Ohnishi H. et al.//*J. Org. Chem.* 1985. V. 50. P. 5520.  
 85. Neunhoeffer H., Clausen M., Vötter H.-D. et al.//*Liebigs Ann. Chem.* 1985. S. 1732.  
 86. Boulton A. J., Fruttero R., Saka J. D. K., Williams M. T.//*J. Chem. Soc. Perkin Trans. I.* 1986. P. 1249.  
 87. Zeiger A. V., Joullie M. M.//*J. Org. Chem.* 1977. V. 42. P. 542.  
 88. Нанавян И. М., Пожарский А. Ф., Кузьменко В. В.//*Химия гетероциклических соединений.* 1986. С. 999.  
 89. Кузьменко Т. А., Кузьменко В. В., Пожарский А. Ф., Клюев Н. А.//*Там же.* 1988. С. 1226.

90. Пожарский А. Ф., Нанавян И. М., Кузьменко Б. В.//Гам же. 1983. С. 1564.
91. Шоринев С. В., Есипов С. Е., Чернышев А. И. и др.//Там же. 1987. С. 1555.
92. Mach M. H., Baumgartner A. M.//Anal. Lett. 1979. V. 12A. P. 1063.
93. Viswanathan N., Sidhaye A. R.//Tetrahedron Lett. 1979. P. 5025.
94. The Chemistry of Heterocyclic Compounds. V. 42. Small Ring Heterocycles. Pt 1. Aziridines, Azirines, Thiiranes, Thiirenes/Ed. Hassner A. New York — Toronto: Wiley, 1983.
95. Беспалов В. Я.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 2241.
96. Лазарева М. А.//Теоретическая и экспериментальная химия. 1986. Т. 22. С. 477.
97. Иоффе Б. В., Арыцбашева Ю. П., Зенкевич И. Г.//Докл. АН СССР. 1976. Т. 231. С. 1130.
98. Иоффе Б. В., Арыцбашева Ю. П.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 42.
99. Арыцбашева Ю. П., Иоффе Б. В.//Там же. С. 56.
100. Carey F. A., Hayes L. J.//J. Org. Chem. 1973. V. 38. P. 1701.
101. Арыцбашева Ю. П., Иоффе Б. В.//Журн. орган. химии. 1981. Т. 17. С. 436.
102. Rüttimann A., Ginsburg D.//Tetrahedron. 1976. V. 32. P. 1009.
103. Баиров Ф. В., Ильина Л. И., Васильева Л. А.//Журн. общ. химии. 1977. Т. 47.
104. Hoesch L., Egger N., Dreiding A. S.//Helv. chim. acta. 1978. V. 61. P. 795.
105. Meyer G. R., Kellert C. A., Ebert R. W.//J. Heterocycl. Chem. 1979. V. 16. P. 461.
106. Atkinson R. S., Judkins B. D., Khan N.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1982. P. 2491.
107. Narasimhan K., Kumar P. R.//J. Org. Chem. 1983. V. 48. P. 1122.
108. Narasimhan K., Kumar P. R.//Heterocycles. 1984. V. 22. P. 1369.
109. Narasimhan K., Kumar P. R.//Indian J. Chem. 1985. V. 24B. P. 141.
110. Kumar P. R.//Heterocycles. 1987. V. 26. P. 1257.
111. Кузнецова М. А., Белов В. Н.//Журн. орган. химии. 1984. Т. 20. С. 1768.
112. Кузнецова М. А., Белов В. Н., Виляцер А. Ю.//Вестник ЛГУ. Сер. физ. и хим. наук, 1984. Вып. 3. С. 63.
113. Белов В. Н. Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984.
114. Лозневая Ю. Г., Белов В. Н., Кузнецова М. А.//Тез. докл. IV Всесоюз. конф. по химии карбенов. М.: Наука, 1987. С. 56.
115. Atkinson R. S., Tughan G.//Chem. Commununs. 1986. P. 834.
116. Atkinson R. S., Tughan G.//Ibid. 1987. P. 456.
117. Atkinson R. S., Darrah C. M., Kelly B. J.//Tetrahedron Lett. 1987. V. 28. P. 1711.
118. Atkinson R. S., Fawcett J., Russel D. R., Tughan G.//Chem. Commununs. 1986. P. 832.
119. Milcent R., Guevrekian-Soghomoniantz M., Barbier G.//J. Heterocycl. Chem. 1986. V. 23. P. 1845.
120. Anderson A. G., Fegeburg D. R.//Ibid. 1969. V. 6. P. 987.
121. Egli M., Hoesch L., Dreiding A. S.//Helv. chim. acta. 1985. V. 68. P. 220.
122. Atkinson R. S., Malpass J. R., Skinner K. L., Woodthorpe K. L.//Chem. Commununs. 1981. P. 549.
123. Atkinson R. S., Skinner K. L.//Ibid. 1983. P. 22.
124. Atkinson R. S., Malpass J. R., Skinner K. L., Woodthorpe K. L.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1984. P. 1905.
125. Atkinson R. S., Grimshire M. J.//Chem. Commununs. 1985. P. 1218.
126. Atkinson R. S., Grimshire M. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1987. P. 1135.
127. Atkinson R. S., Malpass J. R., Woodthorpe K. L.//Ibid. 1982. P. 2407.
128. Atkinson R. S., Gawad N. A., Russel D. R., Sherry L. J. S.//Chem. Commununs. 1983.
129. Atkinson R. S., Gawad N. A.//Ibid. 1984. P. 557.
130. Atkinson R. S., Fawcett J., Gawad N. A. et al.//Ibid. 1984. P. 1072.
131. Atkinson R. S., Gawad N. A.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1985. P. 335.
132. Atkinson R. S., Gawad N. A.//Ibid. 1985. P. 341.
133. Atkinson R. S., Gawad N. A.//Ibid. 1985. P. 825.
134. Jones D. W.//Chem. Commununs. 1973. P. 67.
135. Miyashi T., Nishizawa Y., Fujii Y. et al.//J. Amer. Chem. Soc. 1986. V. 108. P. 1617.
136. Gilchrist T. L., Rees C. W., Stanton E.//J. Chem. Soc. C. 1971. P. 3036.
137. Hoesch L., Dreiding A. S.//Chimia. 1972. B. 26. S. 629.
138. Atkinson R. S., Maplass J. P.//Tetrahedron Lett. 1975. P. 4305.
139. Anderson D. J., Gilchrist T. L., Gymer G. E., Rees C. W.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1973. P. 550.
140. Atkinson R. S., Fawcett J., Grimshire M. J., Russel D. R.//Chem. Commununs. 1985.
141. Atkinson R. S., Grimshire M. J.//Tetrahedron Lett. 1985. P. 4399.
142. Atkinson R. S., Grimshire M. J.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1986. P. 1215.
143. Белов В. Н., Денисов В. Р., Кузнецова М. А.//Химия гетероцикл. соединений. 1988.
144. Суворов А. А., Кузнецова М. А.//Успехи химии. 1987. Т. 56. С. 1324.
145. Hoesch L., Köppel B.//Helv. chim. acta. 1981. V. 64. P. 864.
146. Hoesch L.//Ibid. 1981. V. 64. P. 890.
147. Hoesch L., Bieri J. H.//Ibid. 1981. V. 64. P. 905.
148. Арыцбашева Ю. П., Иоффе Б. В.//Журн. орган. химии. 1982. Т. 18. С. 1802.
149. Арыцбашева Ю. П., Иоффе Б. В.//Там же. 1987. Т. 23. С. 1168.
150. Kumar P. R.//Indian J. Chem. 1985. V. 24B. P. 678.
151. Иоффе Б. В., Кузнецова М. А., Чернышев В. А. и др.//Журн. орган. химии. 1976. Т. 12. С. 2273.
152. Annuziata R., Cinquini M.//J. Chem. Soc. Perkin Trans. I. 1979. P. 1684.